

# THESE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

## Le GRADE de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Félix LE MAITRE**



# Etude des transformations de phases en refroidissement continu dans les cupro-aluminiums

Soutenue le 3 juillet 1970 devant la Commission d'Examen

|                |                      |
|----------------|----------------------|
| F. GOBIN       | Président            |
| C. BOUCHY      | } Examineurs         |
| C. LEYMONIE    |                      |
| D. ARNAUD      | } à titre de Membres |
| P. WEILL-COULY |                      |



# THESE

présentée

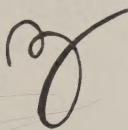
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Félix LE MAITRE**



**Etude des transformations de phases en refroidissement continu  
dans les cupro-aluminiums**

*Soutenue le 3 juillet 1970 devant la Commission d'Examen*

F. GOBIN

Président

C. BOUCHY

C. LEYMONIE

} Examinateurs

D. ARNAUD

P. WEILL-COULY

} à titre de Membres  
consultatifs

THESE

THESE

THESE



THESE

THESE

THESE

THESE

UNIVERSITE DE NANTES

FACULTE DES SCIENCES

---

|                                |                         |                          |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <b>Doyen</b>                   | M. DUNOYER de SEGONZAC  | Chimie                   |
| <b>Assesseur</b>               | M. SELLIER              | Zoologie                 |
| <b>Professeurs</b>             | M. PAUC                 | Mathématiques            |
|                                | M. RAVILLY (E.N.S.M.)   | Mécanique                |
|                                | M. RAFFIN               | Mécanique rationnelle    |
|                                | M. GARRIGUES            | Biologie végétale        |
|                                | M. BRILLOUET            | Analyse numérique        |
|                                | M. GRAFF                | Chimie                   |
|                                | M. VIVIER (E.N.S.M.)    | Mathématiques appliquées |
|                                | M. COLLET               | Physique                 |
|                                | M. BOULLLOUD (C.S.U.)   | Physique                 |
|                                | Melle DEBRAUX           | Botanique                |
|                                | M. PETRESCO             | Mathématiques            |
|                                | M. PIERI                | Biologie animale         |
|                                | M. WOJTKOWIAK           | Chimie                   |
|                                | M. AVIGNON              | Physique                 |
|                                | M. MINN                 | Physique                 |
|                                | M. MOUTON               | Physique                 |
|                                | M. TARDY (E.N.S.M.)     | Mécanique                |
|                                | M. MOLINARO             | Mathématiques            |
| <b>Professeurs sans chaire</b> | M. GOBIN (E.N.S.M.)     | Chimie                   |
|                                | M. CAVET                | Sciences de la Terre     |
|                                | M. OTTMANN              | Sciences de la Terre     |
|                                | M. MEZENECV (E.N.S.M.)  | Physique                 |
|                                | M. DUPONT               | Biologie végétale        |
|                                | M. ROUXEL               | Chimie                   |
|                                | M. QUINIOU              | Chimie                   |
|                                | Melle OFFRET (E.N.S.M.) | Physique                 |
|                                | M. LASKAR               | Physique                 |
|                                | M. GOUREAUX             | Physique                 |

**Maîtres de Conférences**

M. FORESTIER  
M. SAUDRAY  
M. MARTIN  
M. LE DOUARIN Georges  
M. AMOURIQ  
Mlle ASTIE (C.S.U.)  
M. LAMEAU (E.N.S.M.)  
Mme LE DOUARIN Nicole  
M. TOURNOUX  
M. GUEVEL (E.N.S.M.)  
M. GOUIN (C.S.U.)  
M. POINTEAU (E.N.S.M.)  
M. SULMONT (E.N.S.M.)  
M. BARDON  
M. LONCKE  
M. LEBRUN  
Mme NICOLAS  
M. IBISCH      Maître de Conférences associé  
M. FOUQUES  
M. ROSIER  
M. LEBORGNE  
Mlle LEYCURAS  
M. REMY (C.S.U.)  
M. LE BIHAN  
M. MATZ (C.S.U.)  
M. CHABANEL  
M. NICOLAS

**Sciences de la Terre****Biologie animale****Chimie****Biologie végétale****Psychophysiologie****Botanique****Mathématiques****Biologie végétale****Chimie minérale****Mathématiques****Chimie****Chimie****Mathématiques****Physique****Physique****Biologie animale****Biologie végétale****Mathématiques****Physique****Mathématiques****Physique****Chimie****Physique****Biologie****Chimie****Sciences de la Terre****Secrétaire de la Faculté****M. PAILLET****Attaché Principal**

A MON MAITRE

F. GOBIN

A MES PARENTS

A MA FEMME



Ce travail a été effectué d'une part au laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes sous la direction de Monsieur le Professeur F. GOBIN et nous le remercions d'avoir bien voulu accepter la présidence de notre Jury, d'autre part au laboratoire de Métallurgie-Soudure des Chantiers Babcock-Atlantique et nous tenons à exprimer ici notre plus profonde gratitude à Monsieur HENNION Directeur et à Monsieur C. LEYMONIE Ingénieur en Chef de ce laboratoire.

Nous tenons à remercier Monsieur C. BOUCHY, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Nantes pour les conseils qu'il nous a toujours dispensés au cours de cette étude.

Que Monsieur ARNAUD, Chef du Service des Alliages Cuivreux au Centre Technique des Industries de la Fonderie et Monsieur P. WEILL-COULY, Directeur des Forges et Fonderies d'Alliages de Haute Résistance trouvent ici notre profonde reconnaissance pour l'aide matérielle et morale qu'ils nous ont apportée.

Nous ne voudrions pas oublier dans ces remerciements tous les techniciens, chercheurs et élèves qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette étude.



## S O M M A I R E

---

|                                                                                                     | P A G E S |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| INTRODUCTION                                                                                        | 9         |
| Chapitre 1 - CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LES TRANSFORMATIONS DE PHASES<br>DANS LES CUPRO-ALUMINIUMS | 11        |
| 1,1 - Rappel sur les phases stables et métastables                                                  | 12        |
| 1,2 - Cinétique des transformations de phases                                                       | 18        |
| 1,2,1 - Transformations de phases en refroidissement isotherme                                      | 18        |
| 1,2,2 - Transformations de phases en refroidissement continu                                        | 26        |
| 1,2,3 - Transformations de phases à l'échauffement                                                  | 27        |
| 1,3 - Transformations de phases et corrosion                                                        | 28        |
| Chapitre 2 - MATERIAUX et METHODES EXPERIMENTALES                                                   | 29        |
| Chapitre 3 - RESULTATS                                                                              | 37        |
| 3,1 - Alliages binaires                                                                             | 37        |
| 3,2 - Alliages ternaires                                                                            | 50        |
| 3,3 - Alliages complexes                                                                            | 63        |
| 3,4 - Essais de duretés                                                                             | 75        |
| Chapitre 4 - DISCUSSION - INTERPRETATION                                                            | 81        |
| 4,1 - Influence du fer et du nickel                                                                 | 81        |
| 4,2 - Analyse des phases à la microsonde                                                            | 84        |
| 4,3 - Alliages complexes                                                                            | 87        |
| 4,4 - Quantité de phases transformée et vitesse de refroidissement                                  | 89        |
| 4,5 - La cinétique des transformations de phases dans les cupro-aluminiums                          | 89        |
| Chapitre 5 - APPLICATIONS                                                                           | 93        |
| 5,1 - Influence des structures sur la tenue à la corrosion                                          | 93        |
| 5,2 - Influence des vitesses de refroidissement sur le durcissement après revenu ultérieur          | 102       |
| CONCLUSION                                                                                          | 107       |
| BIBLIOGRAPHIE                                                                                       | 108       |

---



## I N T R O D U C T I O N

---

Les cupro-aluminiums constituent une grande famille d'alliages. Ces alliages ont été surtout, dans leur plus grande partie, utilisés en construction navale, en particulier, dans le domaine des hélices, des pompes, des condenseurs, des échangeurs. L'industrie chimique, outre la robinetterie, trouvent en eux des applications de plus en plus nombreuses.

L'intérêt de ces alliages s'explique par leurs bonnes caractéristiques mécaniques comparables pour certaines nuances à celles des aciers, par leur excellente résistance à la corrosion, à la fatigue sous corrosion et à l'érosion cavitation, et enfin par leurs propriétés de soudabilité.

Depuis 1910 où, grâce à la découverte de Durville, du procédé de coulée basculante, les cupro-aluminiums prirent un important essor industriel, divers pays se sont intéressés à leurs propriétés et les ont étudiées.

Avec la mise au point des courbes TTT isothermes par Bain et Davenport en 1930, et le développement des alliages « complexes », c'est-à-dire, alliés au fer, au nickel et au manganèse, les recherches se sont orientées vers la cinétique des transformations de phases, en entreprenant des études parallèles à celles entreprises sur les aciers, et ceci d'autant plus que les alliages binaires présentent des transformations semblables.

Nous dégagerons dans la première partie de cette étude l'essentiel des résultats de ces travaux. Ceux-ci ont porté principalement sur la décomposition des phases en traitements isothermes avec détermination des courbes TTT pour les alliages binaires et quelques alliages ternaires, c'est-à-dire alliés au fer, au nickel, au manganèse.

Les diagrammes de transformation en refroidissement continu sont d'un très grand intérêt pratique, ceux qui ont été établis pour de nombreux aciers en témoignent. L'exploitation de ces diagrammes est extrêmement rare et on ne relève que deux essais traitant de la décomposition de la phase  $\beta$  en refroidissement continu, ce sont ceux de Jellison et Klier aux USA ( 1 ) et de Moon et Gardwood en Grande-Bretagne ( 2 ), ces études étant limitées à quelques alliages binaires hypo et hypereutectoïdes.

On ne trouve aucun résultat sur les transformations en refroidissement continu des cupro-aluminiums au fer, au nickel et au manganèse, alliages ternaires et quaternaires.

Après l'exposé des alliages étudiés et des méthodes expérimentales utilisées, nous déterminons les divers diagrammes de transformations en refroidissement continu.

A partir des résultats et des observations ayant permis la détermination des diagrammes TTT, nous dégagerons les phénomènes essentiels afférents aux transformations de phases et à la cinétique de ces transformations, entre autres l'influence importante des éléments d'additions, tels le fer et le nickel.

Les diagrammes de transformation ouvrant la voie à de nombreuses applications, nous en considérerons deux particulièrement : d'une part, l'influence des vitesses de refroidissement sur la tenue à la corrosion, d'autre part l'influence de l'état initial des alliages sur les propriétés de durcissement au revenu.



## Chapitre 1

# CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LES TRANSFORMATIONS DE PHASES DANS LES CUPRO-ALUMINIUMS

---

Depuis les investigations de Carpenter et Edwards ( 3 ) en 1907 , les structures et les propriétés des cupro-aluminiums ont fait l'objet de nombreuses études, attirant l'attention sur l'utilité de ces alliages.

Il fut reconnu très tôt que l'évolution des structures des cupro-aluminiums était très semblable à celle des aciers, en particulier à l'état recuit, et refroidis rapidement.

Après l'introduction en 1930 de la technique des transformations isothermes par Davenport et Bain ( 4 ), les premiers chercheurs qui se sont penchés sur le problème de la décomposition isotherme de la phase  $\beta$  sont Smith et Lindlief ( 5 ). Ils ont été suivis en 1934 par Wassermann ( 6 ). D'importantes études ont été entreprises par la suite par Kurdjumow, Gridnew et leurs collaborateurs, Obinata, Greninger, Troiano ( 7 , 8 , 9 , 10 , 11 , 12 , 13 , 14 , 15 , 16 , 17 , 18 , 19 , 20 ).

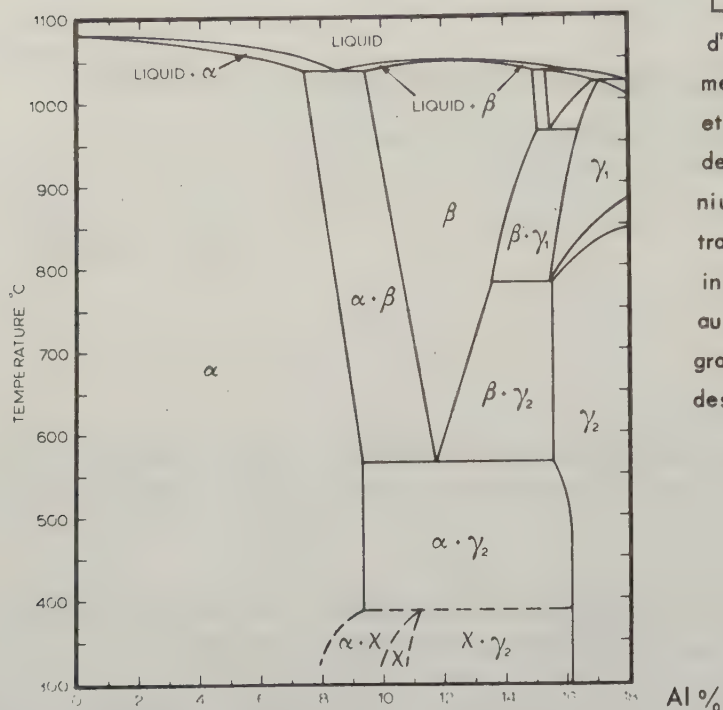
Ces études portaient surtout sur des alliages de composition eutectoïde et déjà de nombreuses tendances s'affirmaient dans l'explication de la cinétique des transformations de phases.

Ces vingt dernières années, l'amélioration des techniques de laboratoire ( microscopie, analyse thermique, dilatométrie, etc .... ) a contribué à la poursuite des travaux, mais toujours en traitements isothermes des cupro-aluminiums.

A partir de ces traitements isothermes, les divers chercheurs se sont penchés sur les problèmes de la transformation eutectoïde, de l'évolution de la phase  $\alpha$  pro-eutectoïde , cette dernière conduisant à des réactions du type bainitique, de la transformation ordre désordre  $\beta \rightleftharpoons \beta_1$  , et de la transformation martensitique.

Avant de considérer les principaux résultats de ces travaux ainsi que d'autres se rapportant aux phénomènes de transformations de phases, traités d'une manière différente des traitements isothermes, il est nécessaire de rappeler brièvement les diverses phases existant dans les alliages cuivre-aluminium.

## 1,1 - Rappel sur les phases stables et métastables -



La figure 1 représente le diagramme d'équilibre Cu-Al, dont l'établissement remonte aux travaux de Carpenter et Edwards. Si l'on se réfère aux derniers travaux sur les cupro-aluminums (21), on peut avancer que le tracé de ce diagramme demeure très incertain. Nous reviendrons plus tard au cours de cette étude sur ce diagramme et ses limites de solubilité des phases.

Figure 1 - Diagramme binaire Cu - Al.

### 1,11 - Phases stables -

#### 1,111 - Alliages binaires -

Les phases stables à température ambiante, c'est-à-dire celles obtenues par refroidissement très lent, sont au nombre de deux dans les alliages binaires. Ce sont les phases  $\alpha$  de structure cubique à faces centrées et  $\gamma_2$  de structure cubique complexe proche de  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .

#### 1,112 - Alliages ternaires ou quaternaires au nickel et au fer -

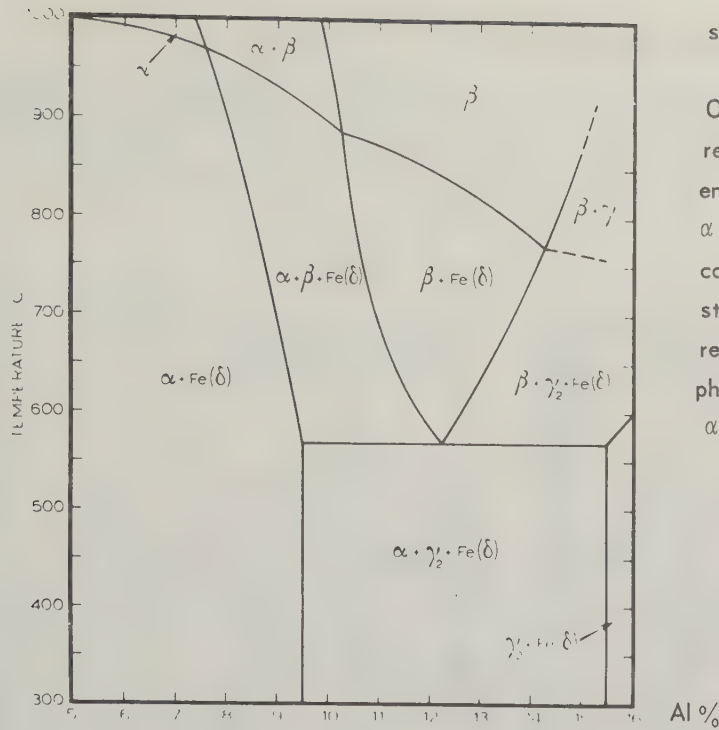
Les diagrammes des alliages ternaires et quaternaires diffèrent plus ou moins du diagramme binaire selon que les additions de fer et nickel sont séparées ou combinées.

Les figures 2 et 3 représentant les coupes des diagrammes ternaires pour  $\text{Fe} = 3\%$ ,  $\text{Ni} = 3\%$ , ainsi que celles des diagrammes quaternaires pour divers pourcentages de fer et de nickel compris entre 4 et 6 %, donnent une idée de ces modifications.

#### 1,1121 - Alliages ternaires au fer ( figure 2) -

Le fer est peu soluble dans la phase  $\alpha$  où il s'isole dès que sa teneur atteint 1 %. La solubilité du fer à haute température varie selon la teneur en aluminium.

A l'ambiante après refroidissement rapide ou lent, le fer apparaît sous forme de précipités appelés  $\text{Fe}(\delta)$  dans le diagramme figure 2; nous considérerons plus loin ces précipités et leurs

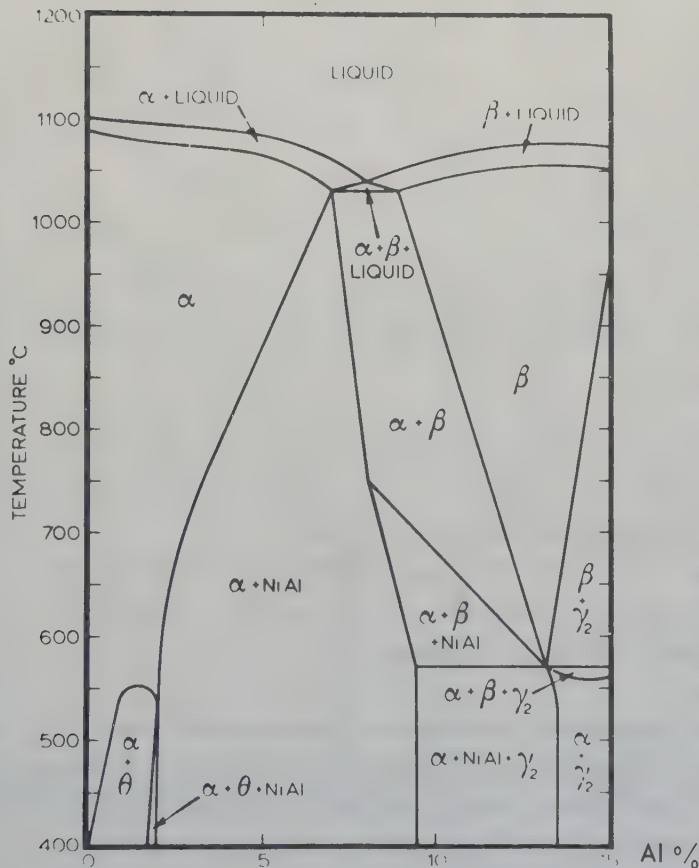


sites préférentiels d'apparition.

Outre les précipités au fer, on retrouve, quelle que soit la teneur en fer de l'alliage, l'eutectoïde  $\alpha - \gamma_2$ , toutefois cette phase  $\gamma_2$  contient du fer et possède une structure du type Fe Al. Pour différencier dans cette étude les diverses phases, nous nommerons  $\alpha - \gamma_2$  Fe cet eutectoïde.

Figure 2 - Section verticale du diagramme Cu-Al-Fe pour 3 % de fer d'après Macken et Smith ( 22)

### 1.122 - Alliages ternaires au nickel ( figure 3) -



Au contraire du fer, le nickel reste en solution dans la phase  $\beta$  et permet la formation d'agrégat eutectoïde  $\alpha - \gamma_2$ . Là encore, la phase  $\gamma_2$  n'est plus comparable à celle des alliages binaires, elle contient plus ou moins de nickel, pour la suite de de l'étude nous l'appellerons  $\gamma_2$  Ni.

Si la teneur en nickel est assez élevée et selon la teneur en aluminium de l'alliage, la phase  $\alpha$  est le siège d'une précipitation ponctuelle et en forme de bâtonnets de phase de nature identique à la phase  $\gamma_2$  Ni signalée dans l'eutectoïde. Seule la composition chimique de ces précipités est différente et proche de la formule Ni - Al ( 23).

Figure 3 - Section verticale du diagramme Cu - Al - Ni pour 3 % Ni d'après Alexander ( 24)

### 1,1123 - Alliages quaternaires au nickel et au fer -

La figure 4 représente le diagramme d'un alliage Cu - Al - Fe - Ni à 5 % Fe et 5 % Ni proposé par Cook, Fentiman et Davis ( 25), à côté du diagramme de l'alliage binaire. On remarque que l'action combinée des éléments fer et nickel augmente le domaine d'existence de la phase  $\alpha$ .

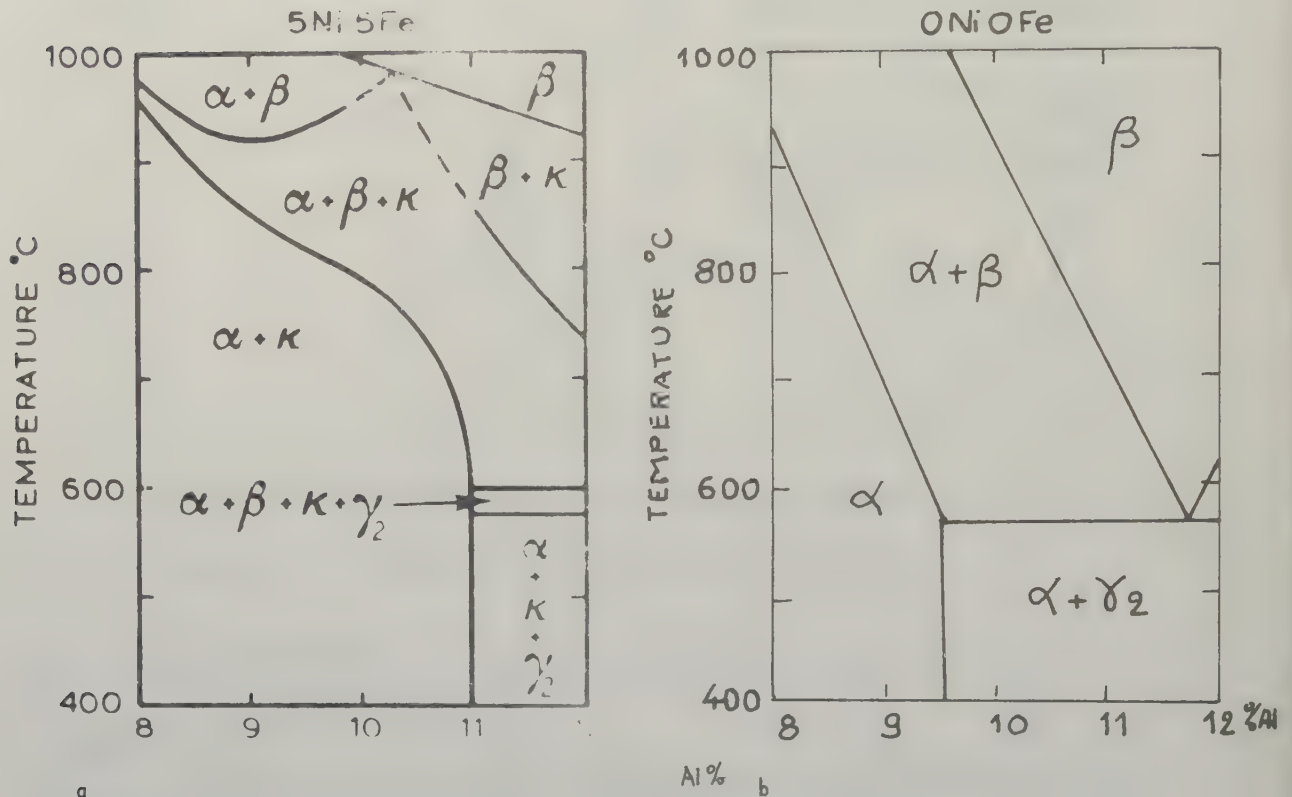


Figure 4 - a - Section verticale du diagramme Cu - Al - Fe - Ni - 5 % Fe - 5 % Ni -  
b - Diagramme binaire pour comparaison -

Les diagrammes de la figure 4 sont relativement semblables, si ce n'est la présence d'une phase nouvelle nommée  $\chi$  par les auteurs du diagramme Cu - Al - Fe - Ni, phase contenant du fer, du nickel et de l'aluminium.

L'eutectoïde relaté dans ce diagramme est aussi tout-à-fait différent des alliages binaires, en ce qui concerne la phase  $\gamma_2$  de l'agrégat  $\alpha - \gamma_2$ . Cette phase est de structure très semblable à la phase  $\chi$ , seule sa composition chimique est différente.

Dans la suite du texte, nous appellerons  $\chi$  tout de même la phase  $\gamma_2$  et  $\chi_{Fe}$  la phase  $\chi$  présentée à haute température ( voir diagrammes TTT) .

Dans la variation de solubilité des phases et en particulier de la phase  $\alpha$ , l'examen des diagrammes Cu - Al - Fe - Ni ( figure 5 a,b,c,d) à teneurs variables en fer et nickel montre que d'une part le nickel est plus actif que le fer ( figure 5 c et d) et que, d' autre part, l'effet d'addition de fer et de nickel plafonne pour des teneurs de l'ordre de 5 % ( figures 4 a et 5 b) .

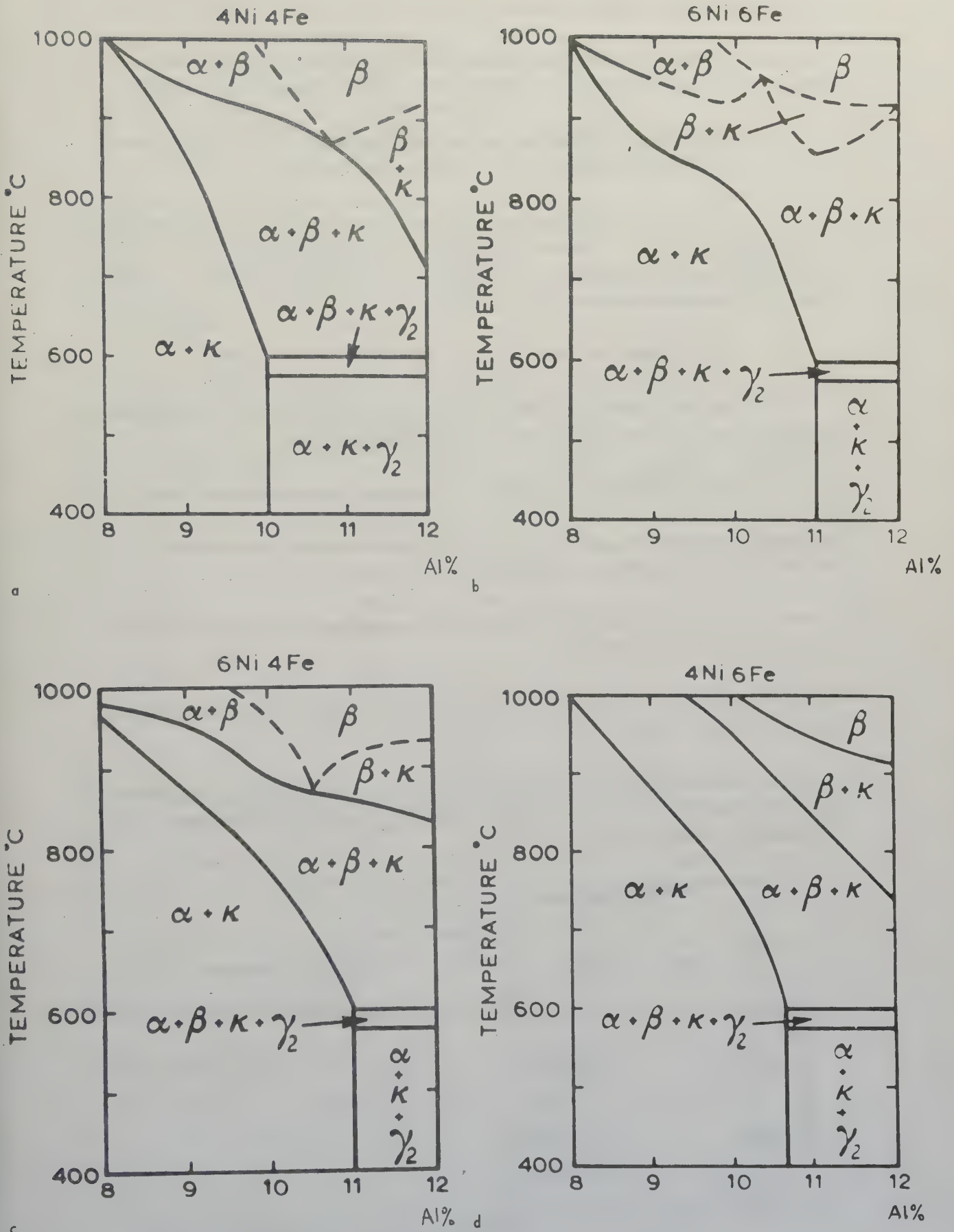


Figure 5 - Sections verticales du diagramme Cu - Al - Ni - Fe pour des teneurs variables en fer et nickel

## 1,12 - Phases métastables -

La structure des cupro-aluminums est, en fait, beaucoup moins simple que pourrait le laisser croire le paragraphe précédent, en particulier la structure des cupro-aluminums alliés.

L'établissement de l'équilibre nécessite en effet en bien des cas un refroidissement très lent, sinon, des phases métastables subsistent très souvent à l'ambiante.

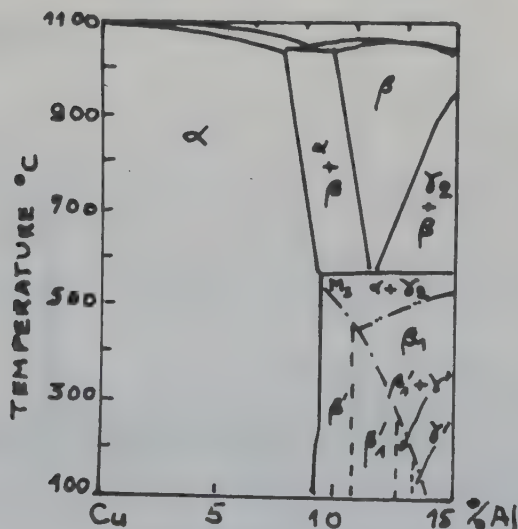
Le fer et le nickel peuvent, en certains cas, lorsque leur action est combinée, et selon la teneur en aluminium, hâter la formation de l'équilibre, mais le manganèse qui leur est souvent associé agit en sens inverse. Le manganèse peut en effet stabiliser la phase  $\beta$ , même si la teneur de l'alliage en cet élément est inférieure à 1 %.

### 1,121 - Alliages binaires -

Les travaux de Swannet Warlimont ( 26 ) ont permis de compléter les connaissances sur les phases métastables dérivées de la phase  $\beta$  de structure cubique centrée.

On peut distinguer quatre phases métastables dont trois phases martensitiques :

- la phase  $\beta_1$  cubique centrée, ne différant de la phase  $\beta$  présente à haute température que par sa structure. La réaction  $\beta \rightleftharpoons \beta_1$  est une réaction ordre-désordre.
- la phase  $\beta'$  martensitique pouvant être décrite dans le système monoclinique ou triclinique, qui dérive de la transformation de la phase  $\beta$ ,
- la phase  $\beta'_1$  martensitique, de même structure que  $\beta'$ , mais ordonnée, qui provient de la transformation de la phase  $\beta_1$  ( 27 ),
- la phase  $\gamma'$  martensitique, toujours ordonnée, obtenue à partir de  $\beta_1$  selon la teneur en aluminium, qui est une phase dont la structure peut être représentée soit dans le système hexagonal, soit dans le système orthorhombique d'après Nakanishi ( 28 ).



La figure 6 représente la limite d'existence de ces phases métastables d'après la teneur en aluminium de ces alliages.

Figure 6 - d'après Swann et Wartimont -

Le tableau 1 présente une nomenclature des phases stables et métastables des cupro-aluminiums.

|                             | Phases            | Structure et paramètres de maille                                                                                                                                                                                                                    | Références             |
|-----------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Phases stables à l'ambiante | $\alpha$          | Cubique à faces centrées avec $360 < a < 365$ pm                                                                                                                                                                                                     | 48                     |
|                             | $\gamma_2$        | Cubique complexe proche de $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ avec $a = 866,9$ pm                                                                                                                                                                              | Carte ASTM<br>2 - 1254 |
|                             | Fe Al             | Cubique à corps centré ordonnée<br>type Cs Cl avec $a = 290,3$ pm                                                                                                                                                                                    | Carte ASTM<br>1 - 1257 |
|                             | Ni Al             | Cubique à corps centré ordonnée<br>type Cs Cl avec $a = 288$ pm                                                                                                                                                                                      | Carte ASTM<br>2 - 1263 |
|                             | Phase<br>Cu-Al-Ni | Cubique à corps centré ordonnée<br>type Cs Cl avec $286 < a < 291$ pm                                                                                                                                                                                | 48                     |
| Phases métastables          | $\beta$           | Cubique à corps centré<br>avec $291,1 < a < 294,4$ pm                                                                                                                                                                                                | 48                     |
|                             | $\beta_1$         | Cubique ordonnée $\text{D}_{03}$<br>avec $a = 582,8$ pm                                                                                                                                                                                              | 48                     |
|                             | $\beta'$          | Monoclinique<br>avec $a = 449,4$ pm - $b = 519,6$ pm<br>$c = 425,00$ pm et $\beta = 86,9^\circ$<br><br>ou Triclinique<br>avec $a = 103,92$ pm - $b = 519,6$ pm<br>$c = 425,2$ pm et $\alpha = 89,8^\circ$<br>$\beta = 81,70$<br>$\gamma = 120^\circ$ | 27                     |
|                             | $\beta'_1$        | même structure que $\beta'$ mais ordonnée                                                                                                                                                                                                            | 27                     |
|                             | $\gamma'$         | hexagonale ordonnée<br>avec $a = 259$ pm et $c = 421$ pm<br>ou orthorhombique ordonnée ave<br>avec $a = 450$ pm - $b = 519$ pm - $c = 421$ pm                                                                                                        | 28                     |

## **1,122 - Alliages ternaires et complexes -**

Nous retrouvons les différentes phases métastables des alliages binaires dans les alliages ternaires et complexes. Les conditions d'apparition de ces phases métastables dépendent des teneurs respectives des éléments d'addition vis-à-vis de la teneur en aluminium de l'alliage. Un travail important a été réalisé à ce sujet par Madame Gaillard ( 23).

## **1,2 - Cinétique des transformations de phases-**

### **1,21 - Transformations de phases en refroidissement isotherme -**

Dans la première période de recherches, les investigations se sont surtout limitées aux alliages de composition eutectoïde ( 5,6) et hypereutectoïde. Par la suite, nous trouvons des travaux sur les alliages hypoeutectoïdes et des alliages ternaires avec fer nickel manganèse et autres éléments ( 29, 30, 31, 32, 33, 34,35) .

Dans l'ensemble, toutes ces études se complètent chronologiquement et essaient jusqu'aux dernières, de parfaire les connaissances sur la transformation eutectoïde proprement dite,, d'interpréter le plus justement possible la réaction bainitique liée à la transformation pro-eutectoïde et surtout de vérifier et d'analyser l'influence du mécanisme de la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  sur ces dernières transformations, ainsi que sur les transformations martensitiques.

### **1,211 - La transformation eutectoïde -**

#### **1,2111 - Alliages binaires -**

Le premier diagramme TTT en refroidissement isotherme pour un alliage eutectoïde a été proposé par Smith et Lindlieff ( 5). Les résultats des investigations ultérieures furent en accord avec ceux de Smith et Lindlieff.

La phase  $\beta$  était homogénéisée par chauffage à 900° C pendant une heure et les transformations étaient réalisées à diverses températures de celle eutectoïde jusqu'à 300° C environ.

La transformation eutectoïde semblait être très analogue à celle des aciers, la phase  $\beta$  se transformant en un eutectoïde lamellaire après une période d'incubation dépendant de la température. La vitesse maximale de réaction se trouvait vers 535° C. Remarquons que les divers auteurs nommeront très souvent cet eutectoïde : perlite.

A 535° C et au-dessous de cette température, une nouvelle phase  $\beta_1$  était observée qui apparaissait sous forme de nodules dans les grains ou comme une « ceinture » aux joints des grains.

Lorsque la température de transformation diminuait, la vitesse de réaction  $\beta \rightarrow \beta_1$  augmentait, mais cette réaction ne semblait affecter ni la structure de l'eutectoïde, ni le diagramme TTT.

La phase  $\alpha$  proeutectoïde apparaissait vers 535° C et une grande quantité de celle-ci se formait entre 500 et 400° C.

Ainsi la phase  $\alpha$  pro-eutectoïde semblait se former seulement dans l'intervalle de température où  $\beta_1$  existait. Smith et Lindlief en déduisaient que la composition en aluminium de la phase  $\beta_1$  était supérieure à celle de la phase  $\beta$  et que la phase  $\alpha$  était plus riche en aluminium que la phase  $\alpha$  d'équilibre. Par ailleurs ils ont émis l'hypothèse que la phase  $\beta_1$  était une phase cubique centrée ordonnée.

Carpenter et Robertson (36) ont réinterprété les résultats des travaux de Smith et Lindlieff. Ils ont pensé que la phase  $\beta'$  martensitique avait un réseau cubique à faces centrées déformé par la présence d'un excès d'aluminium et que la composition de la phase  $\alpha$  pouvait varier de la composition d'équilibre à celle de la phase  $\beta'$ . Ces auteurs concluaient :

- ♦ sous 535° C la transformation eutectoïde implique une diffusion, devenant de plus en plus lente lorsque la température diminue,
- ♦ la phase  $\beta$  se transforme en phase  $\alpha$  ou  $\beta'$  par changement de réseau avec ou sans diffusion,  $\alpha$  et  $\beta$  pouvant contenir plus d'aluminium que la solubilité normale,
- ♦ la réaction  $\beta \rightleftharpoons \beta_1$  semble avoir une importance primordiale sur les autres réactions ou transformations.

D.I. Mack ( 29 ) complète ces études en se penchant plus particulièrement sur les transformations à basse température, jusqu'à l'ambiante. En superposant les diagrammes TTT ( figure 7 ) de Smith et Lindlieff, et de Mack, on remarquera que la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  ne se produit plus sous 93° C.

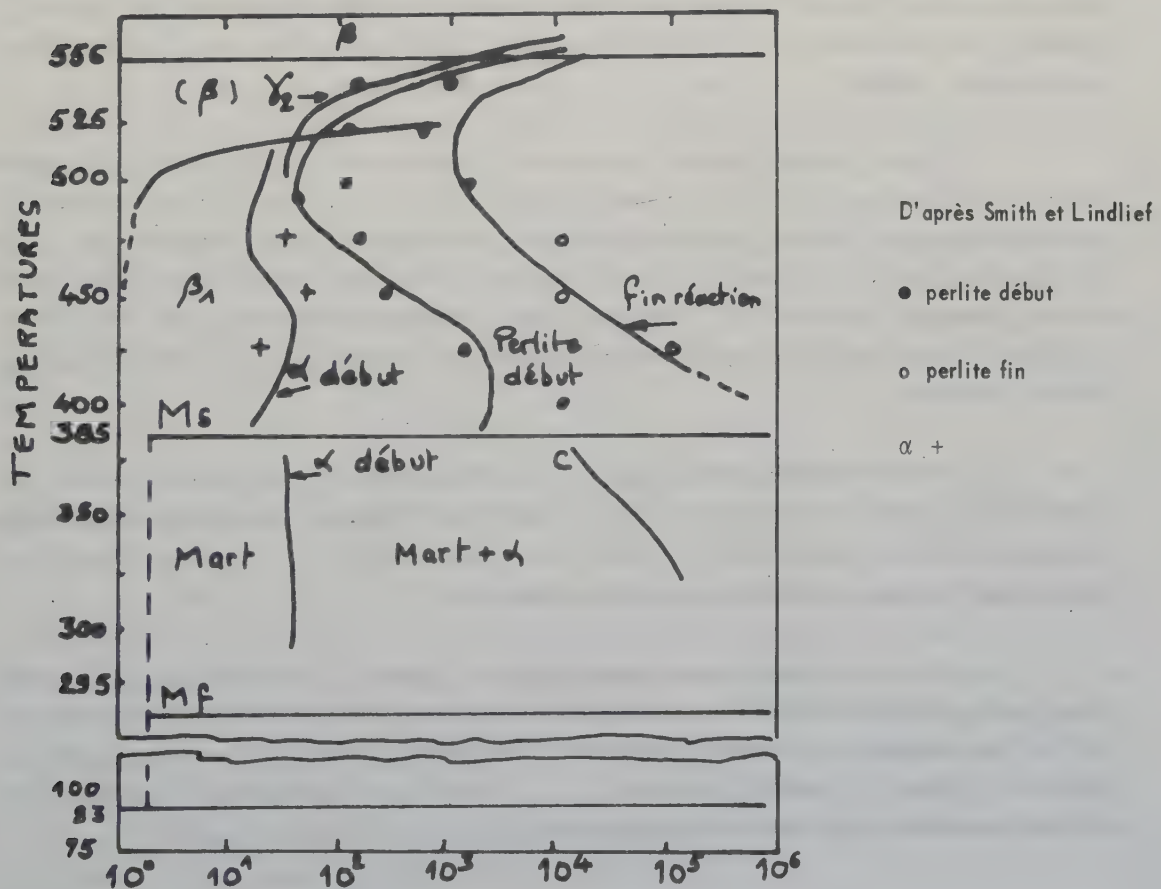


Figure 7 - diagramme TTT - Al = 11,89 % - Fe = 0,02 % - Mn = 0,01 % d'après Mack ( 29 )

La figure 8 résume et propose un schéma de transformations selon Mack.

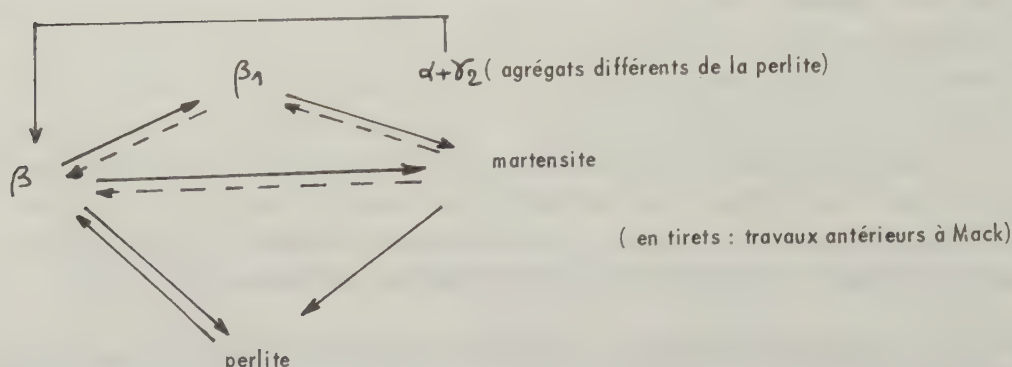


Figure 8 - Résumé des transformations de phases -  
Alliage de composition eutectoïde ( Mack )

On remarque d'après ce schéma que la transformation  $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma_2$  est réversible alors que  $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ ,  $\alpha + \gamma_2$  étant l'agrégat différent de la perlite ( eutectoïde proprement dit ) n'est pas réversible. Ceci implique que seul l'eutectoïde  $\alpha + \gamma_2$  serait formé directement à partir de la décomposition de  $\beta$ , les autres agrégats de  $\alpha$  et  $\gamma_2$  se formant, soit à partir de  $\beta_1$  ou à partir de la décomposition martensitique.

R. Haynes en 1954 ( 30 ), puis L. Thomas en 1966 ( 37 ) reprennent plus en détail encore ces travaux sur la décomposition isotherme de la phase  $\beta$  des cupro-aluminiums. Leurs résultats rejoignent dans l'ensemble les travaux de leurs prédécesseurs; toutefois, tandis que Thomas s'intéresse à la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$ , Haynes précise certains phénomènes dans les transformations entre 600 et 350° C.

D'après Haynes, il existe une période d'incubation dans la transformation de  $\beta$  pendant laquelle aucun changement n'est observé dans la structure. Par la suite, des particules de phase  $\alpha$  pro-eutectoïde apparaissent et grossissent. Plus tard, des nodules de phase eutectoïde sont observés et se développent aux hautes températures jusqu'à ce que l'alliage se transforme complètement en eutectoïde et phase  $\alpha$  pro-eutectoïde. Durant les stades ultérieurs de la transformation, l'eutectoïde et la phase  $\alpha$  pro-eutectoïde peuvent croître simultanément. Dans tous les cas, l'eutectoïde germe aux joints des grains.

A plus basse température ( figure 9 ), la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  commence avec la séparation de la phase pro-eutectoïde et se forme assez rapidement. Aux températures immédiatement inférieures à celles où apparaissent  $\beta_1$ , l'équilibre est établi entre  $\beta$  et  $\beta_1$  et les deux phases persistent jusqu'à ce que la réaction eutectoïde soit complète.

Pour les alliages binaires hypoeutectoïdes, Haynes ( 31 ) remarque que la précipitation d'une grande quantité de phases  $\alpha$  pro-eutectoïdes est accompagnée d'une diffusion considérable et qu'il est très probable qu'un important gradient de concentration se forme dans les phases. Eventuellement, la phase  $\gamma_2$  germe à l'interface  $\beta - \alpha$ , les précipitations de phase  $\gamma_2$  suivant le contour des concentrations les plus riches en aluminium.

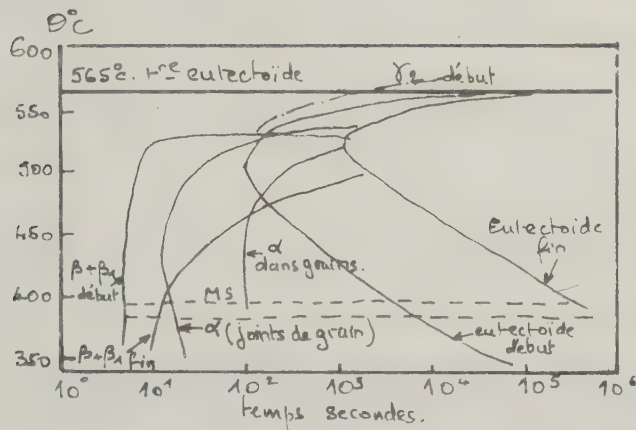


Figure 9 - Alliage Cu - Al - Al : 12,20 % d'après Haynes -

### MORPHOLOGIE DE L'EUTECTOÏDE -

Klier et Grymko ( 32 ) soulignèrent les premiers que la cinétique de formation de l'eutectoïde des cupro-aluminiums était difficilement comparable à celle des aciers. Pourtant, ils appellèrent encore perlite, l'eutectoïde des cupro-aluminiums, étant donnée la très grande analogie morphologique de ces eutectoïdes.

En effet, il est connu, en se basant sur l'espacement interlamellaire de la perlite des aciers ( lamelles de ferrite et de cémentite ) que la texture de cette perlite devient de plus en plus fine lorsque la température de sa formation diminue. Ce n'est pas le cas pour les cupro-aluminiums, car pour ces alliages, l'espacement des lamelles, toujours d'après Klier et Grymko, diminue lorsque la température de formation de l'eutectoïde décroît, mais cet espacement passe par un minimum pour ensuite croître à nouveau.

Ces observations ont d'ailleurs été vérifiées dans des travaux ultérieurs.

Zener ( 38 ) et Fisher ( 39 ) ont montré que dans le cas des aciers, il pouvait théoriquement exister une relation entre l'espacement interlamellaire minimal et la température de transformation

L'espacement interlamellaire minimal possible peut exister lorsque l'énergie libre libérée par la réaction est employée à créer l'interface entre les lamelles de ferrite et de cémentite.

Cette hypothèse aurait pu être appliquée aux cupro-aluminiums, mais un phénomène s'oppose à cette tentative, c'est qu'aux températures élevées, l'eutectoïde se forme à partir de  $\beta^2$  et à plus basse température à partir de  $\beta_1$ . Dans l'intervalle de température où l'eutectoïde se forme à partir de  $\beta_1$ , la relation entre l'espacement interlamellaire et la température de transformation ne peut être établie.

D'après Haynes ( 30 ), l'espacement interlamellaire serait plus grand pour l'eutectoïde formé à partir de  $\beta_1$  que pour l'eutectoïde formé à partir de  $\beta^2$ .

Par ailleurs, selon la teneur en aluminium de l'alliage, Haynes ( 31) remarque que l'eutectoïde formé dans les alliages de composition voisine de l'eutectoïde ( 12 % Al) est lamellaire, alors que l'eutectoïde formé dans les alliages de teneur 10,5 % Al est globulaire-cellulaire. Un alliage contenant 11,4 % d'Al présente deux sortes d'eutectoïdes. L'eutectoïde lamellaire se-rait formé dans ces alliages pour des vitesses lentes de refroidissement, et il est possible que l'eutectoïde lamellaire ne puisse pas se former à partir d'une phase dans laquelle il y aurait de trop nombreux gradients de concentration.

Enfin, pour Mack ( 29), l'espacement interlamellaire de l'eutectoïde obtenu par recuit à partir de la martensite est beaucoup plus grand que celui de l'eutectoïde formé à partir de  $\beta$ .

Nous reviendrons sur la morphologie de l'eutectoïde au cours de nos travaux.

### 1,2112 - Alliages ternaires -

L'étude de l'influence de quelques éléments d'addition lors de refroidissement isotherme a été faite par Haynes ( 30, 31) , Ranzetta et West ( 33), Philip et Mack ( 34) et Sugiya et Kobayashi( 40).

En refroidissement isotherme en effet, le nickel, d'après les travaux de Haynes agit sur la vitesse de transformation ( figure 10 a et b) avec, pour un alliage à 3 % Ni, l'apparition d'un double nez sur les courbes du diagramme TTT. La période d'incubation et de fin de réaction sont du même ordre de grandeur, mais le démarrage est plus court pour l'alliage sans nickel.

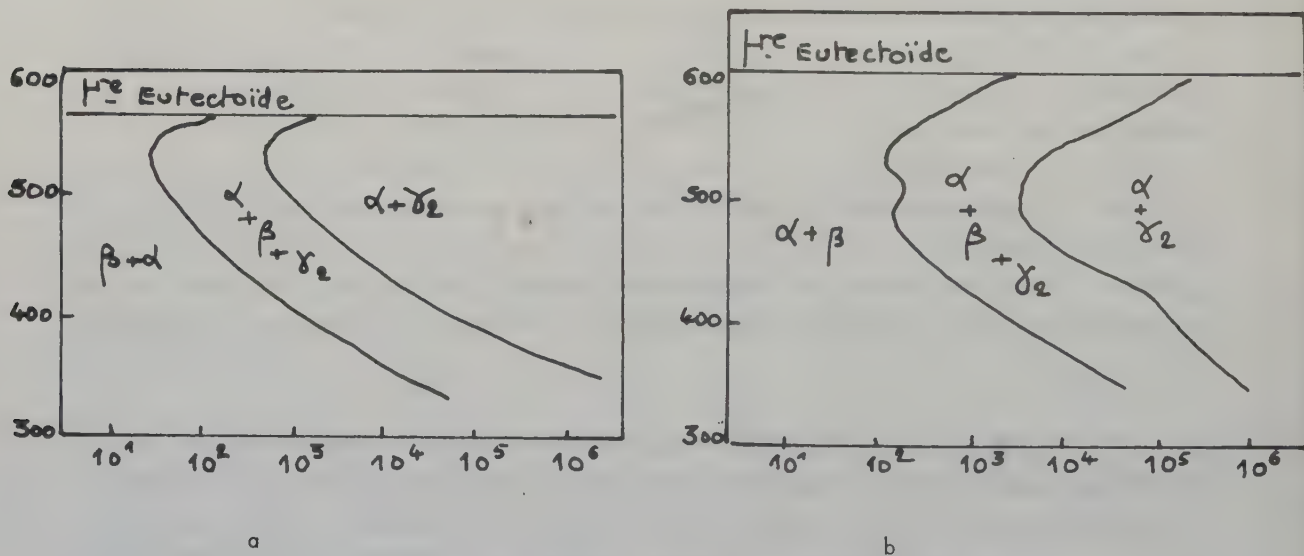


Figure 10 - d'après Haynes -

Ceci pourrait être dû au plus grand nombre d'interfaces auxquelles  $\gamma_2$  pourrait germer, le nickel augmentant en effet le nombre de germes de croissance de l'eutectoïde. Toutefois, ce nombre de germes est limité et la germination se présente principalement aux joints des grains.

Par ailleurs, dans les alliages étudiés par Haynes, le nickel abaisse la température d'apparition de la phase  $\beta_1$ , et l'eutectoïde formé dans l'alliage à 3 % de nickel est plus riche en aluminium que celui de l'alliage binaire ( $11,96 \pm 0,05\%$  Al).

Enfin, le nickel n'aurait aucun effet sur l'espacement interlamellaire de l'eutectoïde, nous verrons dans le courant de cette étude que cette dernière observation est pour le moins curieuse.

Ranzetta et West (33) ont plus particulièrement étudié la vitesse de germination de l'eutectoïde formé isothermiquement dans des alliages binaires et ternaires dans l'intervalle de température de 550 à 490 °C.

Dans les alliages binaires, la vitesse de croissance de l'eutectoïde augmente avec l'abaissement des températures jusqu'à 520 °C environ et ensuite diminue à plus basse température.

Ranzetta et West ont observé l'influence du manganèse, du cobalt et du fer, l'addition de 1 % de ces éléments entraîne un ralentissement de la vitesse de croissance comparée à celle des alliages binaires.

Un élément ternaire en solution peut par ailleurs retarder la germination de l'eutectoïde alors que certains précipités peuvent favoriser la germination.

Ainsi 1 % de manganèse abaisse la température d'équilibre à laquelle la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$  commence, alors que 1 % de cobalt ou de fer n'affecte que très peu cette température. D'ailleurs, le manganèse est influent dès les plus faibles teneurs, la vitesse de croissance de la perlite est plus lente pour 1 % que pour 1/2 % de manganèse. L'influence du fer et du cobalt s'explique du fait que la solubilité de ces éléments est faible dans la phase  $\beta$ .

On ne connaît pas de résultats sur la vitesse de diffusion des divers éléments dans les cupro-aluminums, mais les vitesses de croissance observées par Ranzetta pourraient être partiellement dues à ce que ces éléments diffusent plus lentement que l'aluminium. Par ailleurs, la réaction  $\beta \rightarrow \beta_1$  dans les alliages étudiés, se développe dans le domaine de températures où la vitesse de croissance diminue et il est difficile d'isoler l'effet de cette réaction sur la vitesse de croissance.

Etant donné que le ralentissement de la vitesse de croissance est en relation avec la diminution d'énergie libre, il est logique de penser que celui-ci est en relation étroite avec la vitesse de diffusion qui est ralentie dans ce domaine de température.

En ce qui concerne le temps nécessaire au départ de la transformation, Ranzetta et West ont montré que le temps nécessaire pour avoir 5 % de transformation est plus long dans les alliages ternaires étudiés que dans les alliages binaires.

Par ailleurs, ces auteurs pensent que dans la comparaison des comportements à la germination, la grosseur de grain pourrait être prise en considération. En effet, une réduction de la taille du grain pourrait diminuer le temps nécessaire au début de la transformation, la germination étant favorisée par l'augmentation du nombre de sites favorables à cette germination. A ce propos, on pouvait penser que le grain relativement fin des alliages au fer serait significatif, en fait, les résultats antérieurs l'ont montré, la germination était plutôt ralentie.

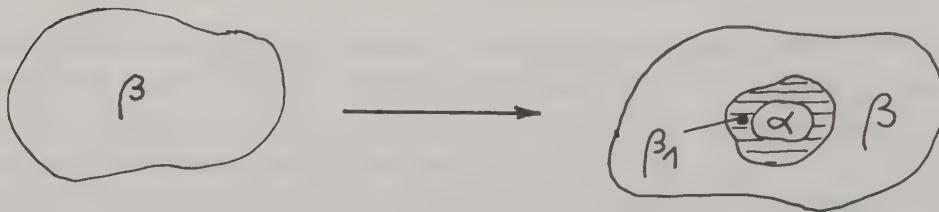
Ainsi la présence d'un troisième élément en solution solide retarde la germination.

### 1,212 - La transformation $\beta \rightarrow \beta_1$ -

Au-dessous de la température eutectoïde, les phases  $\beta$  et  $\beta_1$  sont métastables et les relations qui peuvent exister entre elles sont sans aucune référence avec les phases stables.

Dans le système binaire, la relation entre  $\beta$  et  $\beta_1$  peut être représentée par un diagramme d'équilibre dans lequel deux régions monophasées sont séparées par une région diphasée. La phase  $\beta$  existe à haute température et à basse température et quand les deux phases sont en équilibre, chacune avec l'autre,  $\beta_1$  est plus riche en aluminium que  $\beta$ . Pour une teneur donnée en aluminium, les deux phases peuvent coexister ainsi dans un intervalle de température.

D'après les observations de Haynes ( 30 ), la précipitation de phase  $\alpha$  est accompagnée d'une expulsion d'aluminium de la matrice  $\beta + \beta_1$  qui s'enrichit en aluminium aux frontières adjacentes à  $\alpha$  et une couronne de phase  $\beta_1$  se forme autour de la phase  $\alpha$ . Ceci implique bien que  $\beta_1$  est une phase riche en aluminium et  $\beta$  une phase riche en cuivre.



Formation de phase  $\alpha$  (  $Al_{\beta_1} > Al_{\beta}$  )

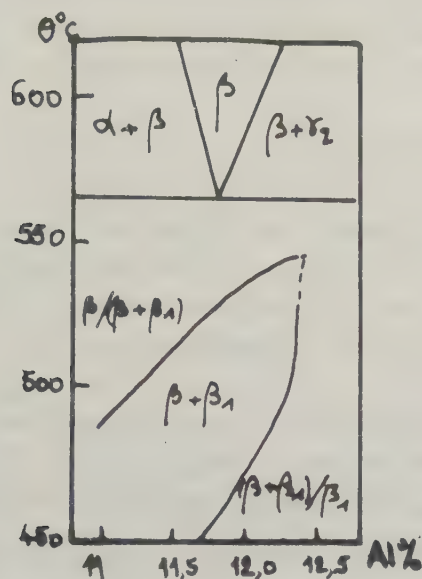
La transformation de  $\beta$  en  $\beta_1$  s'effectue par germination et croissance. Le nombre de germes formés est grand et il y a une légère germination préférentielle aux joints des grains.

Par ailleurs, la phase  $\beta_1$  retenant plus d'aluminium en solution solide et tendant à expulser la phase  $\alpha$  riche en cuivre jusqu'à ce que la réaction eutectoïde commence, on peut penser que la composition de cette phase  $\alpha$  proeutectoïde est indubitablement beaucoup plus riche en aluminium que celle donnée par le diagramme d'équilibre.

Quelques mesures de paramètres montrent que cette phase  $\alpha$  pro-eutectoïde a un paramètre plus grand que celui de la même phase  $\alpha$  à la solubilité limite de 9,5 % ( 5). Par ailleurs, le paramètre de la phase  $\alpha$  pro-eutectoïde augmente quand la température de transformation diminue, indiquant une augmentation en aluminium dans la solution solide.

L. THOMAS ( 37 ) a étudié particulièrement la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  et a confirmé certaines observations de Haynes selon lesquelles l'équilibre est rapidement établi entre les phases métastables  $\beta$  et  $\beta_1$  dans les régions exemptes de phases stables comme  $\alpha$  et  $\gamma_2$ .

Thomas détermine la limite d'existence des phases  $\beta$  et  $\beta_1$  en les superposant au diagramme d'équilibre ( figure 11); entre autres : les températures limites auxquelles  $\beta_1$  se sépare de  $\beta$  , les températures pour lesquelles  $\beta$  se transforme complètement en  $\beta_1$ , les limites du domaine où coexistent en équilibre métastable les alliages pour certaines températures.



Enfin, Thomas vérifie comme Haynes que, lorsque des particules de phase  $\alpha$  pro-eutectoïde se séparent isothermiquement de  $\beta$  , un équilibre local s'établit à l'interface  $\alpha/\beta$  et qu'ainsi dans les premiers moments de la séparation en phase  $\alpha$  , un gradient de concentration se développe dans la matrice  $\beta$  .

Figure 11 - Diagramme des phases métastables pour  $\beta$  et  $\beta_1$  ( L. Thomas)

### 1,213 - Transformation bainitique -

Les produits qui se forment durant la décomposition isotherme de la phase  $\beta$  métastable des laitons sous une température critique ont été décrits comme une réaction bainitique, car la région transformée est cisailée d'une manière homogène et fine et les plages dites bainitiques adoptent les plans cristallographiques de la transformation martensitique.

Aux températures élevées, la précipitation de phase  $\alpha$  est sous forme lenticulaire et de récentes investigations ont montré que la limite des températures pour le mode de croissance de  $\alpha$  varie avec la composition d'une manière identique à la variation du point MS . Ceci signifierait que la transition se présenterait à la température où la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  des laitons ont la même composition et sont en équilibre thermodynamique.

Etant donné que la transformation ordre-désordre se présente aussi dans les cupro-aluminums, l'analogue transformation qui existe dans ces alliages Cu-Al durant les deux modes de décomposition de la phase  $\beta$  , en refroidissement isotherme et en refroidissement continu, a été étudiée ( 30, 33, 41).

Ainsi, il a été montré que les plages bainitiques germent et croissent premièrement dans les régions enrichies en cuivre entre les domaines de la structure  $\text{Cu}_3\text{Al}$ .

Haynes ( 30) affirme que la réaction de formation de la phase  $\alpha$  est une réaction de type bainitique , étant donnée sa variation de solubilité en aluminium.

Ranzetta ( 33) fait remarquer qu'on peut trouver dans les cupro-aluminums des plages aiguillées bainitiques de deux tailles distinctes pour certaines vitesses de refroidissement.

Les plaques bainitiques les plus grandes sont formées quand la température tombe sous la température de transition  $\beta \rightarrow \alpha$ , c'est-à-dire quand la phase  $\beta$  désordonnée est en équilibre thermodynamique avec la phase  $\alpha$ , désordonnée aussi et de même composition, les plaques les plus fines précipitant à plus basse température, après que l'ordonnement dans la matrice  $\beta$  ait causé une diminution de la teneur en aluminium dans la région entre les domaines de la surstructure.

## 1,22 - Transformation de phases en refroidissement continu -

Les rares travaux sur la décomposition de la phase  $\beta$  en refroidissement continu sont récents : 1965 pour les travaux de Jellison et Klier ( 1), 1968 pour ceux de Moon et Gardwood ( 2). Les deux études ont été menées par analyse thermique et observations micrographiques, et ont été limitées à l'étude d'alliages binaires, hypoeutectoïdes, eutectoïdes et hypereutectoïdes.

Il ressort de leurs expériences : qu'aux grandes vitesses de refroidissement, des martensites de structures ordonnées sont formées pour tous les alliages considérés de 11 % à 13,5 % d'Al. A vitesse lente de refroidissement, la structure est perlitique avec un constituant pro-eutectoïde. Aux vitesses intermédiaires, on peut trouver l'ensemble des phases  $\beta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\alpha$  et  $\alpha - \gamma_2$ .

Jellison et Klier suggèrent que, faisant suite à l'expulsion du constituant pro-eutectoïde qui apparaît rapidement, la phase  $\beta$ , alors de composition eutectoïde, est le siège d'un processus de diffusion lorsque s'établit la transformation d'ordre conduisant à la formation d'une phase  $\beta_1^+$  enrichie en aluminium, et d'une phase  $\beta_1^-$  appauvrie en aluminium, qui, au refroidissement ultérieur, se transforment en phases  $\gamma'$  et  $\beta'$  d'une manière analogue à la formation de la bainite dans les aciers.

Le schéma des transformations d'après les résultats de Jellison et Klier se présente comme suit :

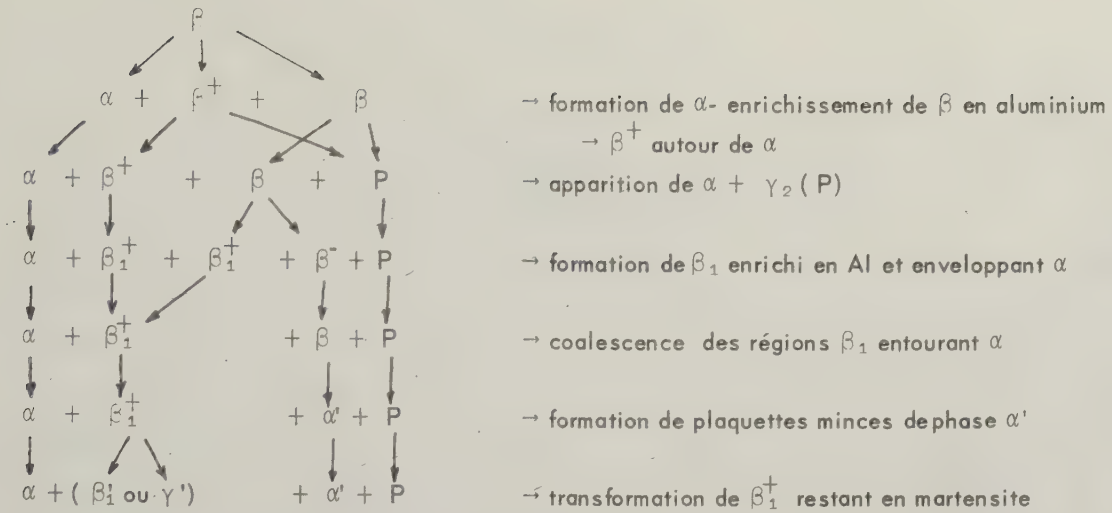
$\beta \rightarrow \alpha$  précipitation pro-eutectoïde

$\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$  si la vitesse de refroidissement est suffisamment lente

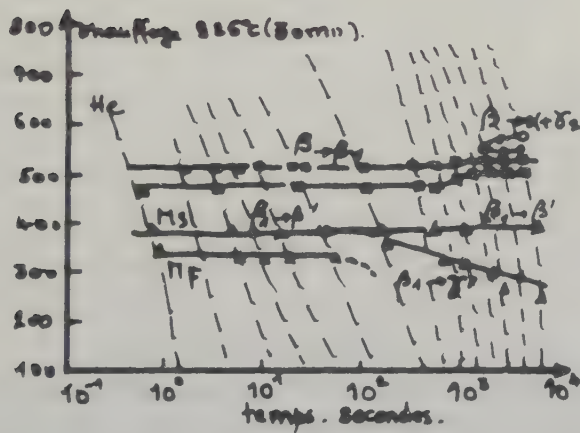
$\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$  ou  $\gamma'$  si la vitesse de refroidissement est rapide

$\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta_1^+ + \beta_1^-$  aux vitesses intermédiaires de refroidissement  
 $\downarrow \quad \quad \downarrow$   
 $\gamma' \quad \quad \beta'$

Moon et Gardwood, tout en étudiant des alliages de compositions voisines de celles étudiées par Jellison et Klier, proposent un schéma de transformations légèrement différent. Dans la cinétique de transformations qu'ils présentent, apparaît la précipitation d'une phase  $\alpha'$  formée à partir de  $\beta^-$  à basse température.

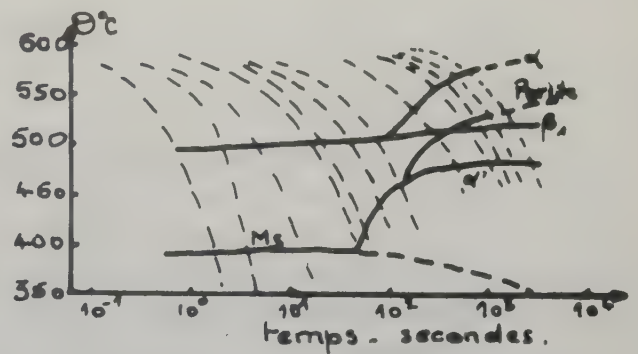


La figure 12 présente les diagrammes respectifs a et b de Jellison et Klier, et de Moon et Gardwood pour des teneurs voisines en aluminium.



Al 11,87% D'après Jellison et Klier

a



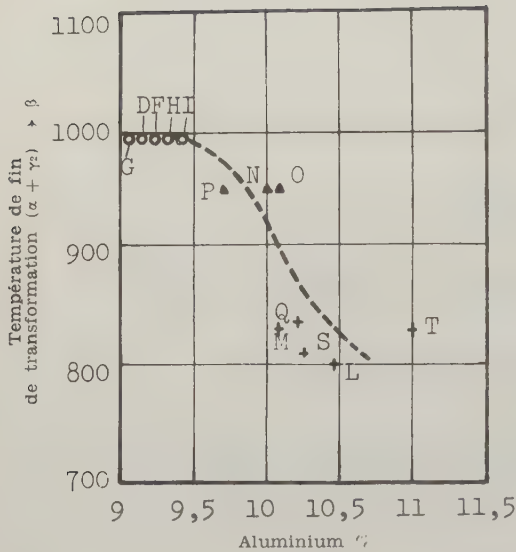
Al 11,7% D'après Moon et Gardwood

b

Figure 12 - Diagrammes TTT en refroidissement continu -

### 1,23 - Etude des transformations de phases à l'échauffement -

Dans une étude antérieure (42) nous avons considéré la cinétique des transformations de phases des cupro-aluminiums à l'échauffement, à partir d'alliages binaires, ternaires et complexes en mettant l'accent sur l'influence respective des éléments d'addition, fer, nickel et manganèse sur les températures de fin de transformation en phase  $\beta$ . La figure 13 résume les résultats de cette étude.



| Repères | COMPOSITION |       |       |      |      |
|---------|-------------|-------|-------|------|------|
|         | Cu %        | Al %  | Fe %  | Ni % | Mn % |
| D       | 83,48       | 9,07  | 2,35  | 4,26 | 0,72 |
| F       | 81,60       | 9,15  | 2,63  | 4,76 | 1,55 |
| G       | 80,05       | 8,99  | 4,40  | 4,96 | 1,26 |
| H       | 80,04       | 9,26  | 4,15  | 5,00 | 1,03 |
| I       | 79,85       | 9,33  | 4,98  | 5,08 | 0,55 |
| L       | 89,34       | 10,48 | 0,045 | 0,01 | 1    |
| M       | 87,55       | 9,92  | 0,21  | 0,22 | 2,06 |
| N       | 84,09       | 10,04 | 1,70  | 2,16 | 1,19 |
| O       | 84,85       | 10,07 | 1,66  | 2,19 | 1,16 |
| P       | 84,08       | 9,07  | 2,00  | 2,05 | 1,00 |
| Q       | 79,68       | 10,20 | 4,57  | 4,05 | 1,33 |
| S       | 78,00       | 10,24 | 5,20  | 4,76 | 1,39 |
| T       | 78,14       | 11,00 | 4,75  | 4,52 | 1,33 |

Figure 13 -

### 1,3 - Transformations de phases et corrosion -

Les cupro-aluminums sont sensibles à un phénomène de corrosion galvanique lorsqu'ils sont diphasés ; la phase anodique est alors détruite et du cuivre se dépose sur place. On appelle ce phénomène la désaluminisation. Les études de Madame Gaillard ainsi que celles d'autres chercheurs ( 43 - 44 - 45 - 46 - 47 ) démontrent la plus grande vulnérabilité des phases métastables des cupro-aluminums complexes vis-à-vis de l'eutectoïde.

Par contre, toutes les publications en langue anglaise de ces dernières années s'accordent au contraire pour incriminer l'eutectoïde, l'ouvrage de Macken et Smith ( 22 ) fait état de ces divers travaux.

Entre ces deux points de vue opposés, Madame Gaillard dans des derniers travaux ( 1969 ) ( 23 ), conclut que si l'influence de la phase  $\gamma_2$  est néfaste dans le cas des alliages binaires, la vulnérabilité de cette phase cesse en présence de nickel, et que, dans tous les cas, les phases métastables sont toujours plus sensibles à la corrosion que l'eutectoïde  $\alpha - \gamma_2$  ou  $\alpha - \gamma$ .



## Chapitre 2

### MATERIAUX et METHODES EXPERIMENTALES

---

#### 2,1 - Alliages étudiés -

Les tableaux suivants 2 et 3 donnent la composition chimique des alliages utilisés au cours de cette étude.

**Tableau 2 -**

| Repères | Al %  | Cu %  | Fe %  | Ni % | Mn %   | Zn % | Si % | Sn % | Pb % |
|---------|-------|-------|-------|------|--------|------|------|------|------|
| U - A9  | 9,28  | 90,59 | 0,05  | 0,01 | 0,01   | 0,07 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| U - A10 | 10,48 | 89,34 | 0,045 | 0,01 | traces | 0,03 | -    | -    | -    |

Les alliages du tableau 3 : 1 - 2 - 3 - N<sub>1</sub> - N<sub>2</sub> - N<sub>3</sub> - 4 M - 6 M - 4 - 5 - 6 ont été élaborés dans un four à moyenne fréquence à la Société Nantaise des Fonderies, l'alliage 53-H aux Forges et Fonderies d'Alliages à Haute Résistance de Petit Quévilly, l'alliage U-A 10 à la Société Tréfinmétaux à Couëron, les alliages U-A9 - A - B - CD au Centre Technique des Industries de la Fonderie à Paris.

Tableau 3 -

| Repères        | Al %  | Cu %  | Fe % | Ni %    | Mn %   | Zn %   | Si %   | Sn %   | Pb %   |
|----------------|-------|-------|------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1              | 8,25  | 90,05 | 1,76 | < 0,015 | < 0,03 | 0,03   | < 0,03 | 0,03   | tr     |
| 2              | 8,45  | 88,4  | 2,88 | < 0,015 | 0,03   | 0,07   | < 0,03 | 0,03   | tr     |
| 3              | 8,85  | 85,95 | 4,12 | < 0,015 | 0,03   | 0,03   | < 0,03 | 0,02   | tr     |
| N <sub>1</sub> | 8,50  | 89,90 | 0,08 | 1,37    | 0,01   | 0,08   | < 0,03 | 0,03   | tr     |
| N <sub>2</sub> | 8,30  | 88,75 | 0,24 | 2,30    | 0,03   | 0,03   | 0,13   | 0,03   | tr     |
| N <sub>3</sub> | 8,60  | 86,75 | 0,40 | 4,28    | 0,02   | 0,03   | < 0,03 | < 0,03 | tr     |
| 4 M            | 9     | 87,75 | 0,40 | < 0,015 | 2,75   | 0,03   | 0,05   | 0,03   | tr     |
| 6 M            | 9     | 85,25 | 0,94 | < 0,015 | 4,43   | 0,03   | < 0,03 | < 0,02 | tr     |
| 4              | 10    | 87,2  | 1,33 | 1,04    | 0,03   | 0,03   | < 0,03 | 0,02   | tr     |
| 5              | 10,20 | 85,60 | 1,86 | 2,13    | 0,03   | 0,08   | 0,03   | 0,04   | tr     |
| 6              | 9,50  | 82,90 | 4,35 | 3,05    | 0,03   | 0,03   | < 0,03 | 0,02   | tr     |
| 53 H           | 9,30  | 79,57 | 4,95 | 5,10    | 1,2    | 0,03   | < 0,03 | 0,02   | tr     |
| A              | 8,80  | 79,84 | 5,35 | 5,00    | 0,93   | ≤ 0,01 | 0,045  | < 0,01 | < 0,01 |
| B              | 9,85  | 78,84 | 5,25 | 5,05    | 0,92   | < 0,01 | 0,045  | < 0,01 | < 0,01 |
| C              | 10,65 | 77,84 | 5,30 | 5,10    | 0,91   | < 0,01 | 0,04   | < 0,01 | < 0,01 |
| D              | 11,50 | 77,09 | 5,30 | 5,10    | 0,90   | < 0,01 | 0,04   | < 0,01 | 0,01   |

## 2,2 - Méthodes expérimentales -

Les moyens d'investigation utilisés ont été :

- la dilatométrie,
- la microscopie optique,
- la dureté et la microdureté,
- les rayons X,
- la microsonde électronique.

### 2,21 - Dilatométrie -

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la détermination des diagrammes TTT en refroidissement continu : la dilatométrie en méthode différentielle, la dilatométrie en méthode absolue, l'analyse thermique et pour les aciers en complément, la méthode thermomagnétométrique, la microscopie étant de toute façon et dans tous les cas, un complément indispensable.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé la méthode de dilatométrie à enregistrement absolu.

Le dilatomètre utilisé était un dilatomètre conçu et réalisé à la Société Babcock Atlantique, figure 14 a et b.

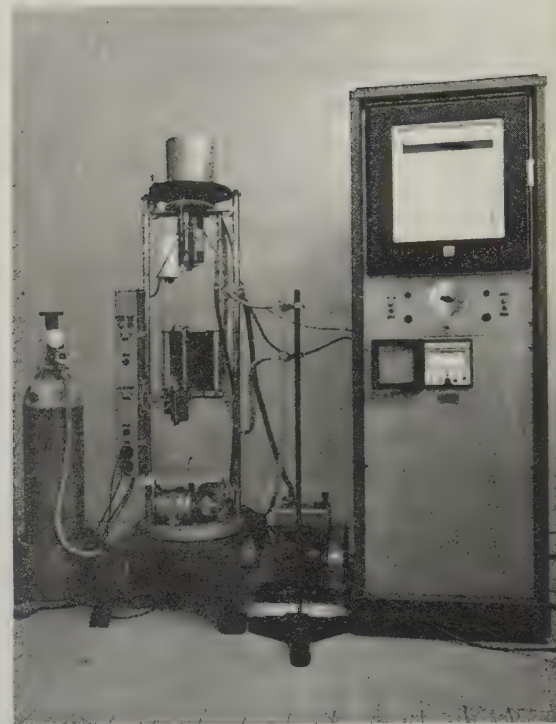
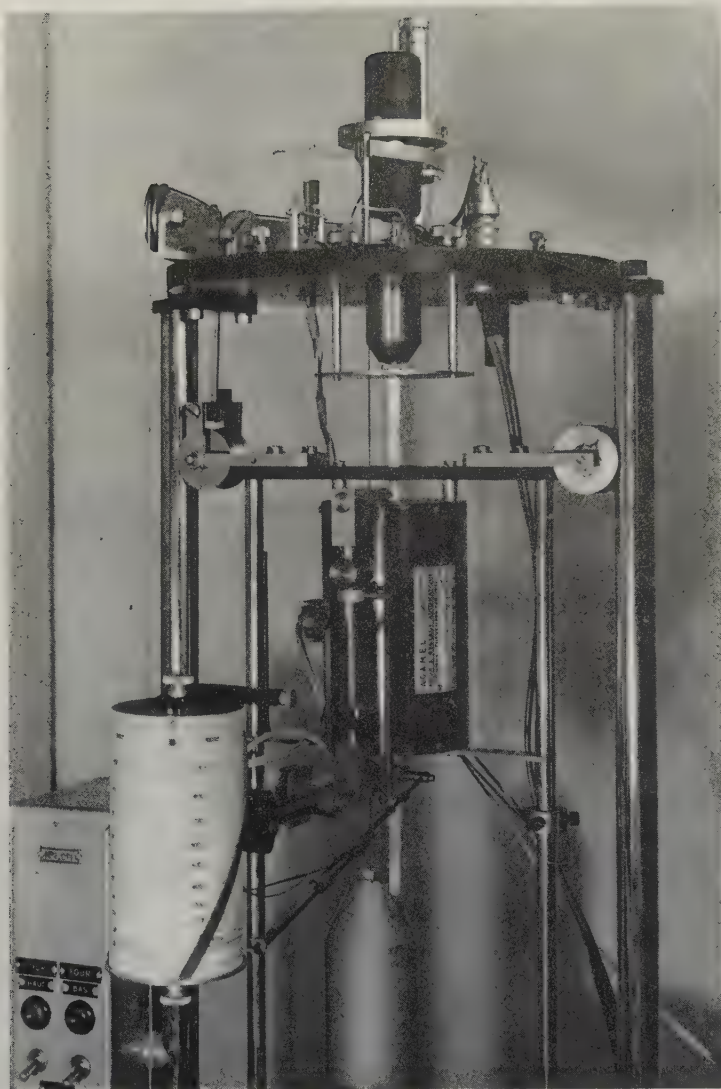
Une éprouvette de diamètre 4 mm, de longueur 30 mm et alésée à un diamètre de 2,6 mm est placée dans un tube en silice; une tige en silice munie de deux canaux pour le passage des thermocouples repose sur l'éprouvette et transmet les variations d'allongement de celle-ci par l'intermédiaire d'un capteur différentiel dont le signal amplifié est transcrit par un potentiomètre linéaire à coordonnées X - Y. L'abscisse X correspond aux allongements, l'ordonnée Y correspond à la température.

Les vitesses de refroidissement sont déterminées d'après les tops successifs du scripteur relié à une minuterie ( les tops pouvant varier de 1 à 200 secondes).

L'amplification des allongements peut varier de 200 à 2000.

Nous avons limité la construction des courbes de transformation aux modes de refroidissement suivants :

- trempe à l'eau,
- trempe à l'air calme,
- refroidissement dans le four avec circulation d'air ( figure 15),
- refroidissement dans le four,
- refroidissement contrôlé 700° C/h
- refroidissement contrôlé 300° C/h
- refroidissement contrôlé 150° C/h
- refroidissement contrôlé 50° C/h



a

Figure 14 - Dilatomètre

a : ensemble et baie de mesures

b : détail ( au sommet : capteur différentiel)

b

Les refroidissements contrôlés étaient obtenus grâce à un programmeur à tambour équipant le four de chauffage.

Nous avons utilisé parfois le refroidissement par trempe à huile et à l'eau glacée.

Les variations de température étaient transmises grâce à un thermocouple Pt - Pt Rh soudé à l'éprouvette dans l'alésage ( figure 15 ( 1 ) ) au moyen d'une soudure par point.

Tous les traitements étaient effectués sous argon après avoir réalisé un vide primaire de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  tour.

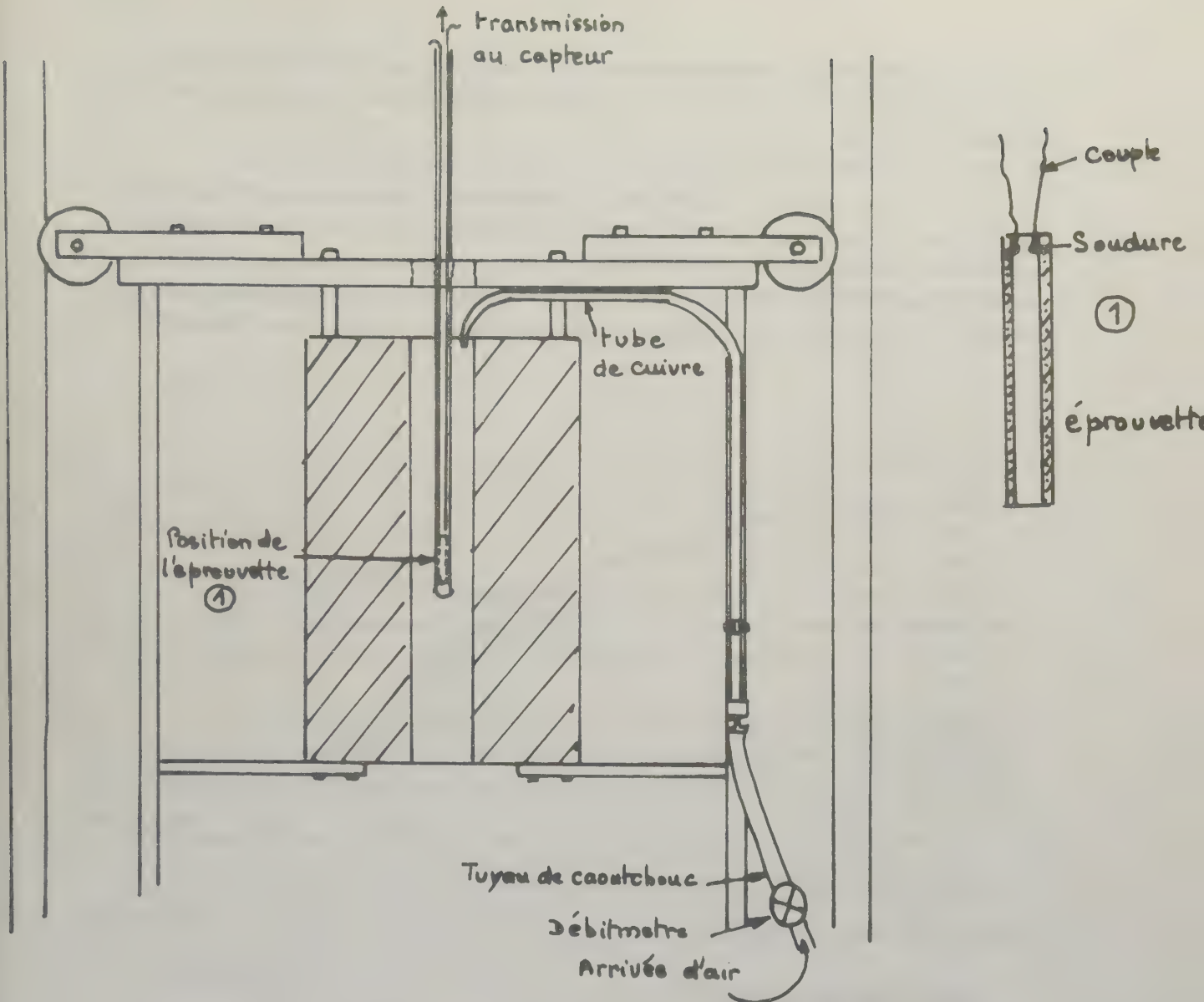


Figure 15 - Dispositif de refroidissement de l'éprouvette avec circulation d'air -

Nous avons pris soin au cours de l'usinage des éprouvettes, de conserver toujours les mêmes paramètres de coupe ( vitesses, avances, profondeurs de passe), ceci dans le but d'une bonne reproductibilité.

Enfin, les temps de refroidissement n'ont été comptés qu'à partir d'une température inférieure de 50° C à celle de chauffage, dans le souci de se rapprocher de certaines conditions industrielles.

## 2,22 - Essais complémentaires -

Certaines transformations sont très discrètes malgré les amplifications utilisables et il est nécessaire de les préciser par des essais complémentaires.

Une étude micrographique est effectuée à partir d'un cycle de refroidissement interrompu. Il s'agit pour une vitesse de refroidissement donnée, de fixer par trempe la structure à des températures choisies.

Ainsi, pour des vitesses de  $550^{\circ}\text{C/h}$  et de  $150^{\circ}\text{C/h}$ , nous avons placé au départ dans un four 15 échantillons. Ces échantillons étaient chauffés à  $1000^{\circ}\text{C}$  et au cours du refroidissement, après 30 minutes de maintien à  $1000^{\circ}\text{C}$ , ils subissaient chacun une trempe à l'eau tous les  $50^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$  environ, un dernier échantillon étant refroidi jusqu'à l'ambiante pour vérifier que sa structure soit semblable à celle obtenue sur l'échantillon dilatométrique (figure 16).

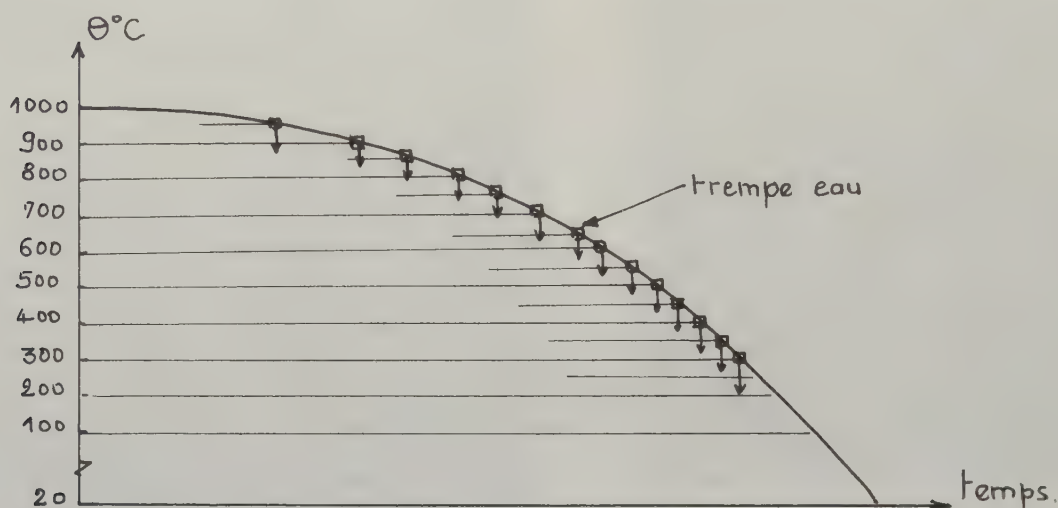


Figure 16 - Cycle de refroidissement interrompu par trempe -

### 2,23 - Microscopie optique -

La microscopie optique apporte un complément indispensable à la dilatométrie dans l'étude des transformations de phases, entre autres pour évaluer les quantités de phases transformées.

Les éprouvettes de dilatométrie étaient enrobées puis polies pour dégager un méplat parallèle à l'axe. Le polissage final était effectué, soit à l'alumine, soit au diamant, ces derniers se sont révélés pratiquement suffisants pour la mise en évidence des différentes structures.

Dans certains cas toutefois nous avons utilisé le polissage électrolytique, la technique de polissage électrolytique ayant été mise au point pour ces alliages lors de travaux antérieurs (42). Ce polissage s'effectue à l'aide de la méthode au tampon avec les électrolytes Opalu B et Nimet dans la nomenclature de la technique Ellopol, sous une tension à vide de 25 à 30 V. Le polissage électrolytique est précédé dans tous les cas d'un polissage à l'alumine ou au diamant.

Les attaques chimiques ont été conduites, soit à l'aide d'une solution de chlorure ferrique dans l'alcool, soit au persulfate d'ammonium.

Certaines attaques ont été réalisées électrolytiquement à l'aide des réactifs cités ci-dessus, sous une tension à vide de 5 à 10 V.

Les observations micrographiques ont été effectuées sur le banc métallographique Reichert type MeF en utilisant les grossissements de 50 à 1000.

Les échantillons utilisés dans les cycles de refroidissement interrompus étaient très petits ( parallélépipèdes de 3 à 4 mm de côté) et leur observation micrographique a aussi nécessité leur enrobage.

## **2,24 - Dureté -**

Parmi les diverses caractéristiques mécaniques, pour un temps de préparation réduit et des résultats peu dispersés, la dureté est celle qui donne le maximum de renseignements, dans le cas de transformations de phases.

Les essais de dureté ont été effectués sur une machine Testwell équipée en essais Vickers. Les charges utilisées étaient de 10 daN pour les éprouvettes de dilatométrie et de 20 daN dans le cas des autres échantillons de cycles de refroidissement contrôlés.

Dans tous les cas, 6 à 8 pointés ont été effectués. Lorsque l'alliage était homogène, nous avons retenu comme résultat la moyenne de tous les pointés par échantillon. Dans le cas d'homogénéité partielle, nous avons négligé les valeurs extrêmes et pris la moyenne des mesures restantes.

L'essai de microdureté utilisé pour les alliages binaires a été réalisé à l'aide du microduremètre Leitz sous une charge de 0,25 N.

## **2,25 - Rayons X -**

L'étude de la diffraction aux rayons X a été conduite par la méthode Debye et Scherrer.

Les échantillons étaient exposés pendant huit heures aux radiations d'une anticathode de cuivre filtrée par un écran de nickel, sous une tension de 30 kV et une intensité de 30 mA.

Ces échantillons consistaient en de très fines aiguilles usinées à partir des éprouvettes de dilatométrie. Les éprouvettes ont été ébauchées à la lime puis usinées électrolytiquement dans un bain d'acide orthophosphorique à 75 % sous une tension à vide de 30 V.

## **2,26 - Analyse à la microsonde électronique -**

Les analyses à la microsonde de Castaing ont été effectuées au Centre Technique des Industries de la Fonderie.





## Chapitre 3

### RESULTATS

---

Du fait de la tendance au grossissement du grain, il est rare que les alliages purement binaires soient employés commercialement.

L'addition de tiers éléments peut aller d'une faible teneur en fer à de fortes proportions de fer, de nickel et de manganèse. Ces cupro-aluminums sont appelés commercialement « complexes ».

Les effets résultant d'une grande variété de compositions possibles en ces tiers éléments sur la structure et les propriétés sont fort compliqués, parce que l'étude des transformations de phases ou de la stabilité des composants est rendue délicate et parfois même insoluble par la présence quelquefois en teneur importante, des éléments tels le fer, le nickel et le manganèse.

La séparation de l'influence des divers facteurs sur la cinétique des transformations de phase s'avérant très difficile, nous avons considéré l'effet individuel de chaque élément sur un alliage binaire, avant d'aborder l'étude des cupro-aluminums complexes.

#### 3,1 - Alliages binaires -

Les alliages binaires étudiés sont du type U-A9 et U-A 10 ( voir tableau 2, chapitre 2, page 29 ).

#### 3,11 - Alliage U-A 10 -

Considérons les résultats obtenus sur l'alliage de nuance U-A 10, car pour cet alliage l'homogénéisation en phase  $\beta$  au chauffage fut complète du fait de sa teneur en aluminium de 10,48 % .

Des éprouvettes de forme cylindrique ( voir chapitre 2 page 31) ont été extraites parallèlement à l'axe d'une barre filée à chaud de diamètre 40 mm.

Les échantillons de dilatométrie ont été introduits à 950°C et maintenus à cette température pendant 15 minutes. Pour la détermination du diagramme TTT, les temps de refroidissement n'ont donc été comptés qu'à partir du passage à 900°C, dans le souci de tenir compte des conditions industrielles.

L'analyse des courbes de dilatométrie et l'observation micrographique des éprouvettes nous ont conduit au diagramme de transformations présenté en figure 16.

Le diagramme met en évidence :

- la température de début et de fin de germination de la phase  $\alpha$  pro-eutectoïde ,
- la température de début et de fin de transformation ordre-désordre  $\beta \rightarrow \beta_1$
- la température de début de transformation eutectoïde  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$
- les points Ms et Mf de la transformation martensitique  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$

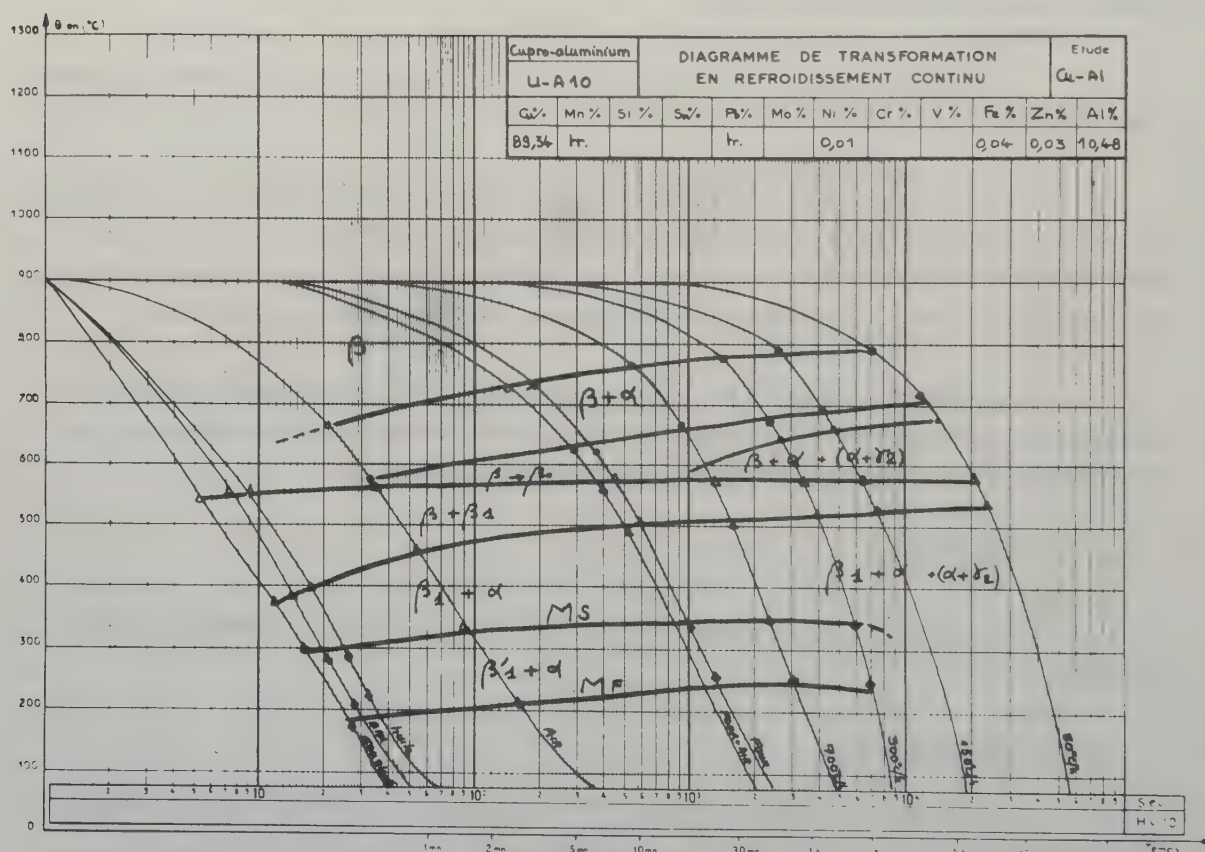


Figure 16 - Alliage U-A 10 -

Cu : 89,34 % - Al : 10,48 % - Fe : 0,04 % - Ni : 0,01 % - Mn : traces

L'anomalie dilatométrique correspondant aux premiers instants de la transformation eutectoïde  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$  est perturbée par le début de la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$ .

L'enregistrement dilatométrique pour le refroidissement à 150° C/h illustre les anomalies successives consécutives aux transformations ( figure 17 ).

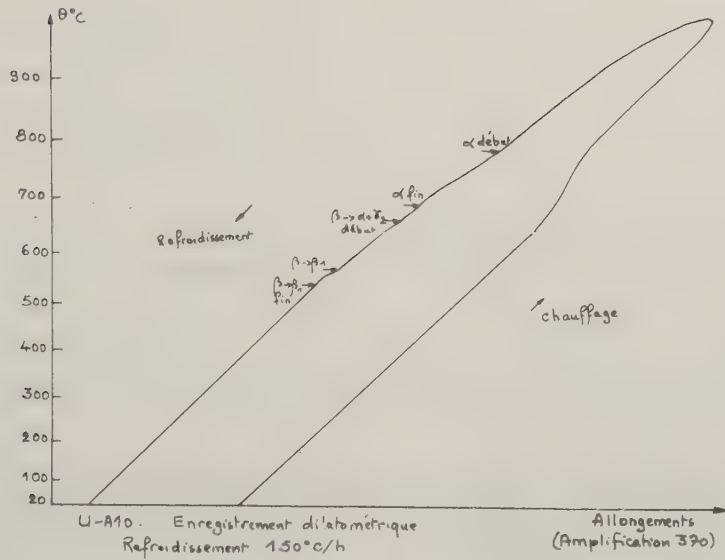


Figure 17 -

De l'observation du diagramme TTT, il ressort que la température à laquelle commence la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  ordre désordre, est pratiquement indépendante de la vitesse de refroidissement pour des vitesses inférieures au refroidissement air. Par ailleurs, l'intervalle de température correspondant au début et à la fin de la transformation diminue avec la vitesse de refroidissement.

Le point  $M_s$  de transformation martensitique semble être pratiquement indépendant de la vitesse de refroidissement. Pour les faibles vitesses de refroidissement, une ligne en pointillés laisse présumer la transformation martensitique, car à ces vitesses de refroidissement, les courbes de dilatométrie deviennent très difficiles à dépouiller. Toutefois, comme nous le verrons plus loin, les diagrammes de rayons X et les examens micrographiques soulignent encore la présence de phase  $\beta'$  ou de phase non totalement transformée ( $\beta_1$ ).

Les courbes dilatométriques des figures 18 et 19 montrent que l'anomalie correspondant à la transformation martensitique est encore prononcée pour la vitesse de refroidissement de  $700^\circ \text{C/h}$  par rapport à l'enregistrement lors de la trempe à l'eau.

Par ailleurs, remarquons qu'en dilatométrie, les cupro-aluminiums subissent lors des transformations au refroidissement, une contraction, celle-ci étant d'autant plus importante et donc l'anomalie plus prononcée que la vitesse de refroidissement est plus rapide (figures 18 et 19).

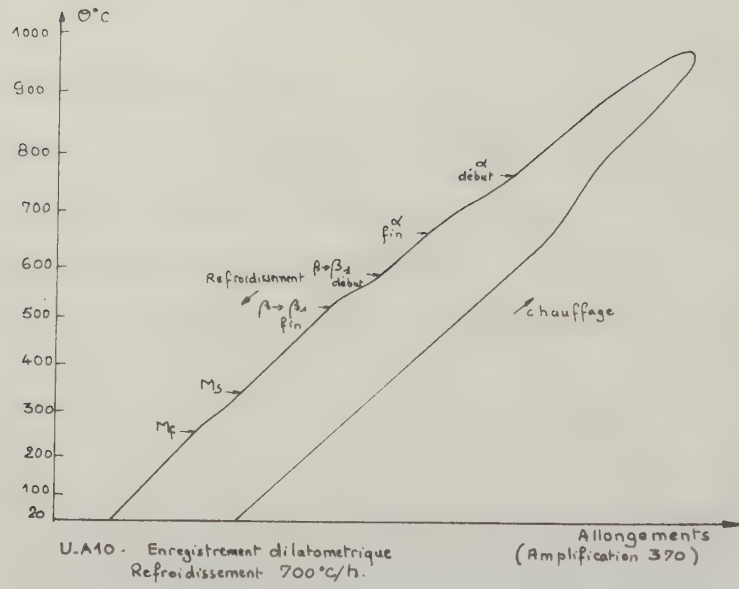


Figure 18

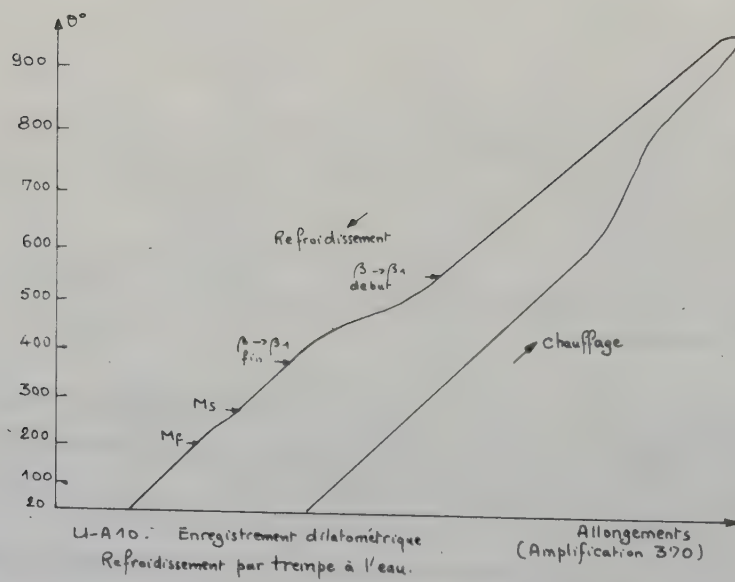


Figure 19

### 3,111 - Examens micrographiques -

Après trempe à l'eau glacée ou à l'eau à température ambiante, la structure observée ( Mi 1 ) est quasi monophasée  $\beta'$  excepté une fine précipitation de phase  $\alpha$  au joint des grains. Si l'on se reporte aux travaux sur les transformations en refroidissement isotherme, on peut supposer que lors de la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$ , la diffusion de l'aluminium de  $\beta$  vers  $\beta_1$  ait favorisé l'expulsion toute minime soit-elle de phase  $\alpha$ .

La structure après trempe à l'huile est identique, avec quelques précipitations de phase  $\alpha$  supplémentaires près des joints de grains.

Après refroidissement à l'air, la structure est mixte : phase  $\alpha$ , phase  $\beta'$ , la double morphologie de la phase  $\alpha$  en plaquette et en plages lenticulaires correspond bien à une structure du type bainitique ( Mi 2 ).

Au refroidissement au four avec air pulsé et au four seul, la structure de l'alliage s'homogénéise avec des plages de phase  $\alpha$  aux contours arrondis et des plages régulières de martensite  $\beta'$  ( Mi - 3 ).

A partir du refroidissement de 700° C/h, la structure des plages martensitiques évolue d'une manière caractéristique en trois étapes ( Mi 4 ) : des régions eutectoïdes  $\alpha + \gamma_2$  ; des régions de phase à la limite de la transformation eutectoïde se présentant sous un aspect non résoluble aux grossissements ordinaires du microscope optique ; enfin des plages non transformées, totalement martensitiques.

Ces trois étapes se développent pour les vitesses de refroidissement de plus en plus lentes, les plages d'eutectoïde et de phase non résoluble devenant plus abondantes aux dépens des plages martensitiques.

La distinction entre la phase irrésoluble et la phase martensitique après attaque au chlorure ferrique est parfois délicate, une attaque sélective électrolytique ( voir 2,22 ) permettant dans les cas douteux de lever l'ambiguïté ( Mi 5 ).

Au refroidissement de 50° C/h, la transformation de l'alliage est inachevée, la structure est :  $\alpha$ ,  $\alpha + \gamma_2$ , phase à la limite de la transformation eutectoïde ( certainement  $\beta_1$  ) Mi 6 .

REMARQUE : dans des études précédentes ( 42 ), nous avons pu observer qu'à vitesse de refroidissement égale, en l'occurrence 120° C/h pour des alliages de teneur en aluminium de 8 à 15 % , l'eutectoïde présentait d'autant plus une texture lamellaire que la teneur en aluminium tendait vers la composition eutectoïde et s'affirmait dans les teneurs eutectoïdes.



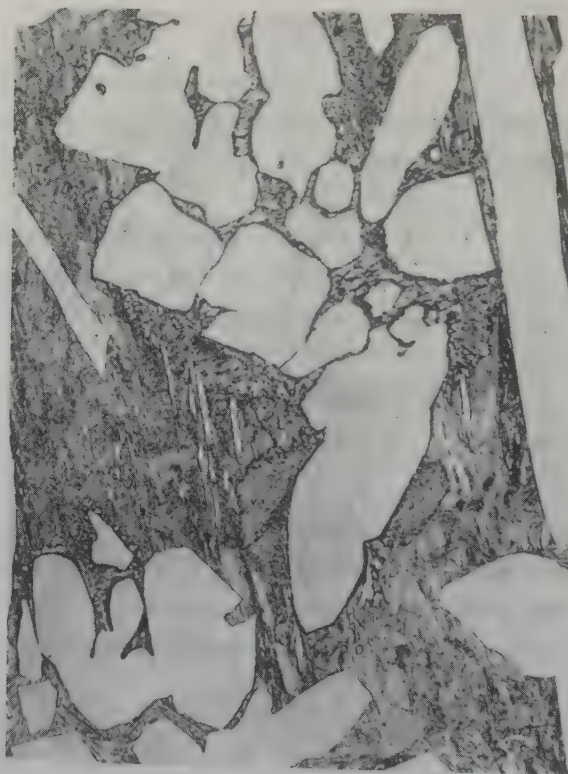
Mi 1 - U-A 10 - Trempe eau



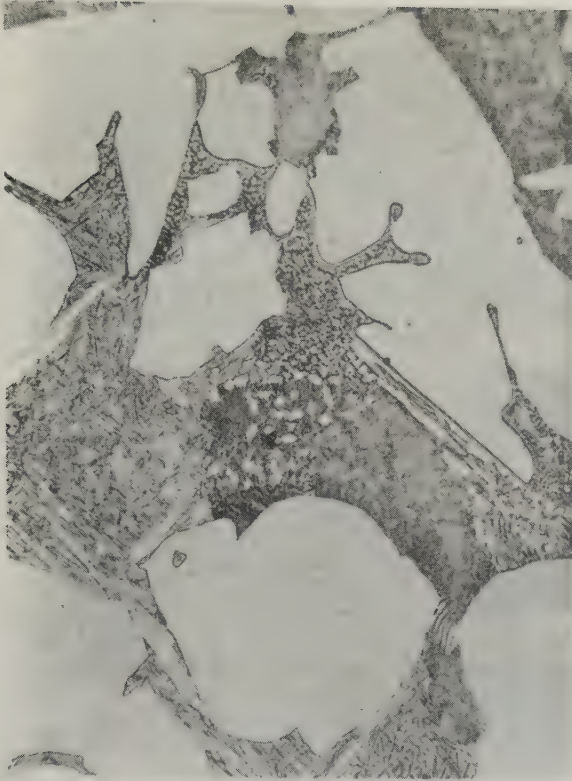
Mi 2 - U-A 10 - Refroidissement air



Mi 3 - U-A 10 - Refroidissement four



Mi 4 - U-A 10 - Refroidissement 700° C/h



Mi 5 - U-A 10 - Refroidissement 300 ° C/h  
attaque électrolytique



Mi 6 - U-A 10 - Refroidissement 50 ° C/h

Par ailleurs, nous avons vu précédemment que Haynes ( 31) estimait que dans les alliages à composition eutectoïde, l'eutectoïde est lamellaire, alors que dans les alliages contenant 10,5 % d'Al, l'eutectoïde est globulaire, les alliages à 11,5 % d'Al présentant un eutectoïde à texture mixte lamellaire globulaire.

A la suite de nos essais, nous pouvons préciser la formation de l'eutectoïde ( Mi 6). En effet, nous avons pu observer que le premier stade de formation à partir de  $\beta$  ou de  $\beta_1$  était finement lamellaire, très semblable à la perlite des aciers. D'autre part, les premières fractions transformées en eutectoïde se présentent à la frontière des plages de phase pro-eutectoïde et des plages martensitiques. Les fractions premières transformées se globularisent progressivement jusqu'au refroidissement final ( Mi 5 et 6), ces régions transformées présentant une texture globulaire d'autant plus grossière que le refroidissement est plus lent.

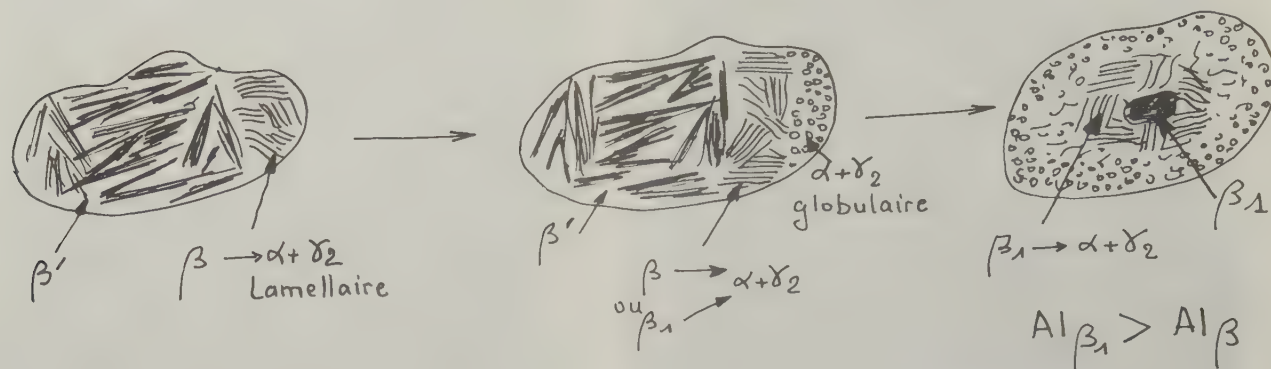
Les plages lamellaires, d'après Mack, seraient dues à la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$  et les plages globulaires seraient formées par l'intermédiaire de la solution solide ordonnée  $\beta_1$  ( $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ ). Ce point de vue est donc tout-à-fait en contradiction avec nos observations.

En résumé, nous pouvons dire :

compte tenu des observations sur l'influence de la teneur en aluminium sur la texture de l'eutectoïde, et du fait que la phase  $\beta_1$  est plus riche en aluminium que la phase  $\beta$ ,

qu'il est tout-à-fait plausible d'admettre que l'eutectoïde, existant de toute façon à l'origine sous une forme lamellaire, conserve d'autant plus la texture lamellaire qu'il se forme à partir de la phase  $\beta_1$ , d'où les dernières plages transformées. A la limite, on pourrait relier la varia-

tion de texture au gradient de concentration en aluminium existant dans les plages transformées.



REMARQUE : la présence de phase  $\beta_1$  est difficilement discernable aux rayons X du fait que les raies des phases  $\beta_1$  et  $\beta'$  sont très voisines (48).

### 3,112 - Diffraction de rayons X -

La figure 20 présente quelques diagrammes de diffraction.

L'alliage témoin qui présentait un grain fin dû au traitement mécanique au cours de la fabrication, et une structure homogène  $\alpha - \gamma_2$ , donne un diagramme de diffraction aux raies continues et distinctes de phase  $\alpha$  et de phase  $\gamma_2$ .

Pour les vitesses de refroidissement allant de la trempe à l'eau au refroidissement au four, le diagramme porte les raies correspondant aux phases  $\alpha$  et  $\beta'$ . Pour le refroidissement de  $700^\circ \text{C/h}$  où semble démarrer la transformation eutectoïde,  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ , une raie faible de la phase  $\gamma_2$  apparaît en effet, alors que les raies intenses de la phase  $\beta'$  persistent.

A partir des refroidissements de  $300^\circ \text{C/h}$  et jusqu'à  $50^\circ \text{C/h}$ , les raies de la phase  $\gamma_2$  deviennent de plus en plus intenses et nombreuses, les raies de la phase  $\beta'$  perdant de plus en plus de leur intensité. Toutefois, à  $50^\circ \text{C/h}$ , subsiste une raie caractéristique mais très faible de la phase  $\beta'$  ou  $\beta_1$  confirmant la transformation inachevée de l'alliage.

### 3,113 - Microduretés -

Avant la mise au point de la microsonde de Castaing, la microdureté était la seule méthode permettant l'analyse ponctuelle d'un mélange de phases.

La méthode histogrammique permet dans une certaine mesure l'analyse des phases et aussi de leur évolution d'un traitement à l'autre.

Remarquons en premier lieu à l'observation des histogrammes de la figure 21, que pour

# DIFFRACTION DE RAYONS X APRES TRAITEMENTS CUPROALUMINIUM - ULA10

## REFROIDISSEMENTS

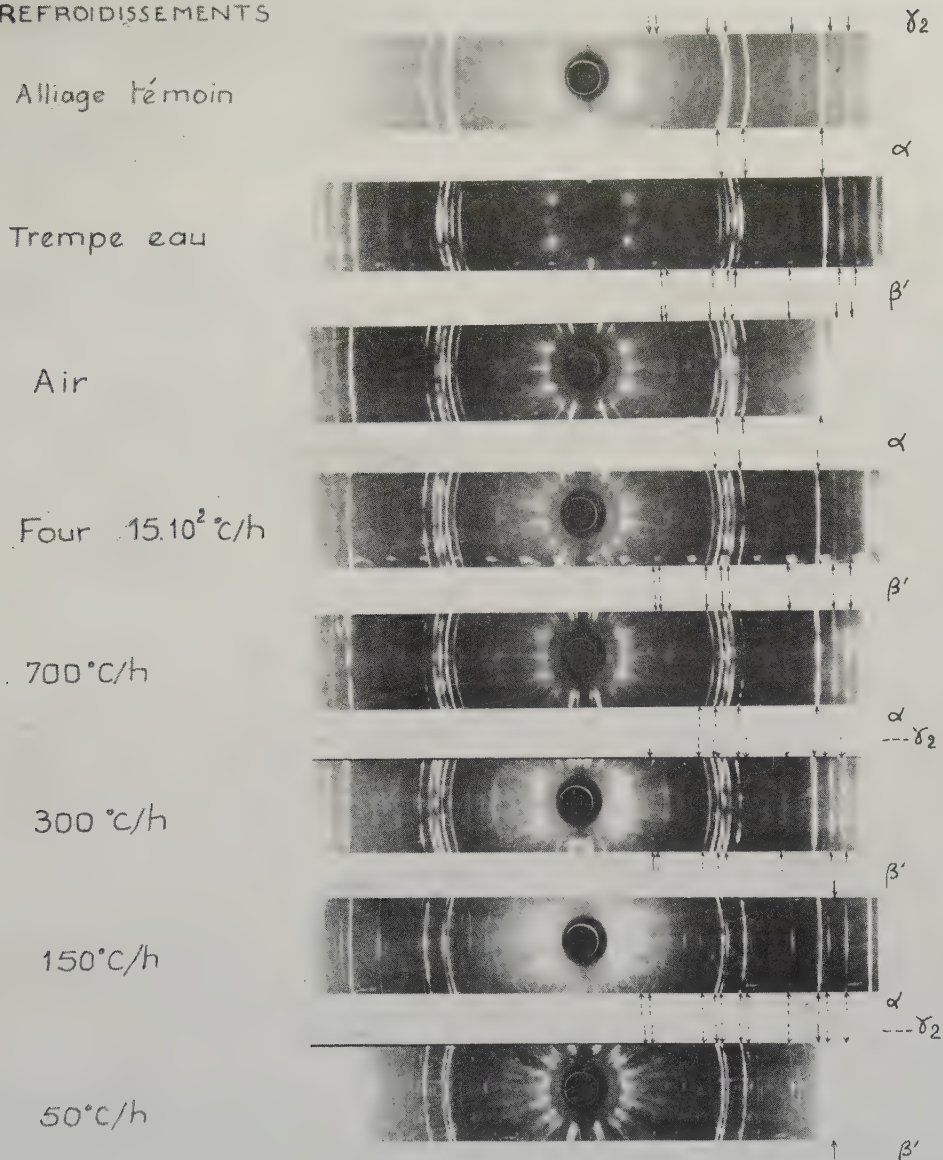
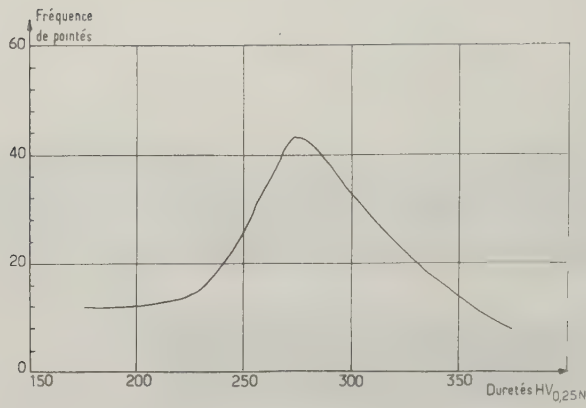


Figure 20 - Diagrammes de diffraction U - A 10

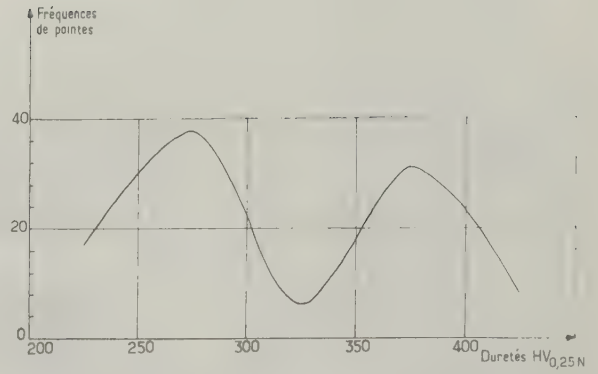
l'alliage refroidi à 700° C/h, les microduretés s'échelonnent de 150 à 400 Vickers, et que pour les alliages refroidis à 300 et à 50° C/h, les microduretés s'échelonnent de 200 à 450 Vickers.

L'allure des courbes histogrammiques caractérise une certaine évolution dans la transformation des phases.



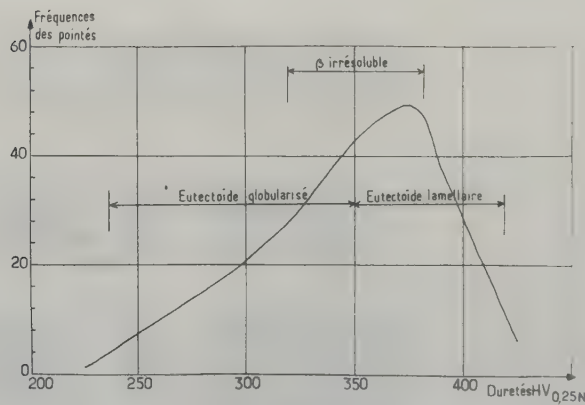
— Refroidissement de 700 °C par h.  
Microduretés dans  $\beta'$  et phases transformées. 100 pointés.

a



— Refroidissement de 300 °C par h.  
Microduretés dans  $\beta'$  et phases transformées. 100 pointés.

b



— Refroidissement de 50 °C par h.  
Microduretés dans  $\beta'$  et phases transformées. 100 pointés.

c

Figure 21

En effet, les courbes relatives aux refroidissements de 700 °C/h et de 50 °C/h ne présentent qu'un maximum alors que l'histogramme correspondant à un refroidissement de 300 °C/h présente deux maximums très accentués.

Cette observation rejoint l'état structural de la phase  $\beta$  en voie de transformation. En effet, à 700 °C/h et 50 °C/h, se présente en « majorité » deux phases outre la phase  $\alpha$  naturellement; d'une part, la phase  $\beta'$  martensitique et quelques plages isolées d'eutectoïde, et, d'autre part, en proportion quasi égale, l'eutectoïde et la phase  $\beta_1$ .

Par contre, à 300° C/h, nous sommes bien en présence d'une plus grande hétérogénéité structurale, avec environ 30 % d'eutectoïde, 30 % de phase  $\beta_1$  à la limite de la transformation eutectoïde et 40 % de phase martensitique.

Ce genre d'essai permet par ailleurs de préciser simultanément la dureté des phases en présence. Ainsi, sur l'histogramme relatif au refroidissement de 50° C/h, nous avons relevé les variations de dureté pour l'eutectoïde globulaire, l'eutectoïde lamellaire et la phase  $\beta_1$  irrésoluble. Les duretés vont en décroissant de l'eutectoïde sous sa forme lamellaire très fine à l'eutectoïde globularisé en passant par la phase  $\beta_1$  à la limite de la transformation eutectoïde.

L'évolution de la dureté de cette dernière phase avec la vitesse de refroidissement explique en partie le déplacement des sommets des histogrammes vers des duretés de plus en plus élevées.

La phase irrésoluble apparaissant à 700° C/h, nous avons effectué 20 mesures de microdureté dans cette dernière uniquement, pour les refroidissements de 700 à 50° C/h. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau 4.

Tableau 4 -

| Mode de refroidissement | Dureté de la phase non résoluble HV sous 0,25 N |
|-------------------------|-------------------------------------------------|
| 700 °C/h                | 224                                             |
| 300 °C/h                | 322                                             |
| 150 °C/h                | 345                                             |
| 50 °C/h                 | 351                                             |

L'évolution de la phase  $\alpha$  a aussi été précisée en y effectuant 20 pointés de microdureté pour toutes les vitesses de refroidissement, sauf pour la trempe à l'eau où la trop faible quantité de cette phase ne permettait pas une mesure. Les résultats sont consignés dans le tableau 5.

Tableau 5 -

| Modes de refroidissement                | Dureté HV/0,25 N |
|-----------------------------------------|------------------|
| Trempe huile                            | 226              |
| Refroidissement air                     | 190              |
| Refroidissement four + air ( 3,5 l/min) | 121              |
| Refroidissement four                    | 123              |
| Refroidissement 700° C/h                | 112              |
| Refroidissement 300° C/h                | 119              |
| Refroidissement 150° C/h                | 116              |
| Refroidissement 50° C/h                 | 114              |

### 3,12 - Alliage U-A9 -

Les méthodes d'examens de l'alliage U-A 10 ont été appliquées pour l'étude de l'alliage U-A9 ,

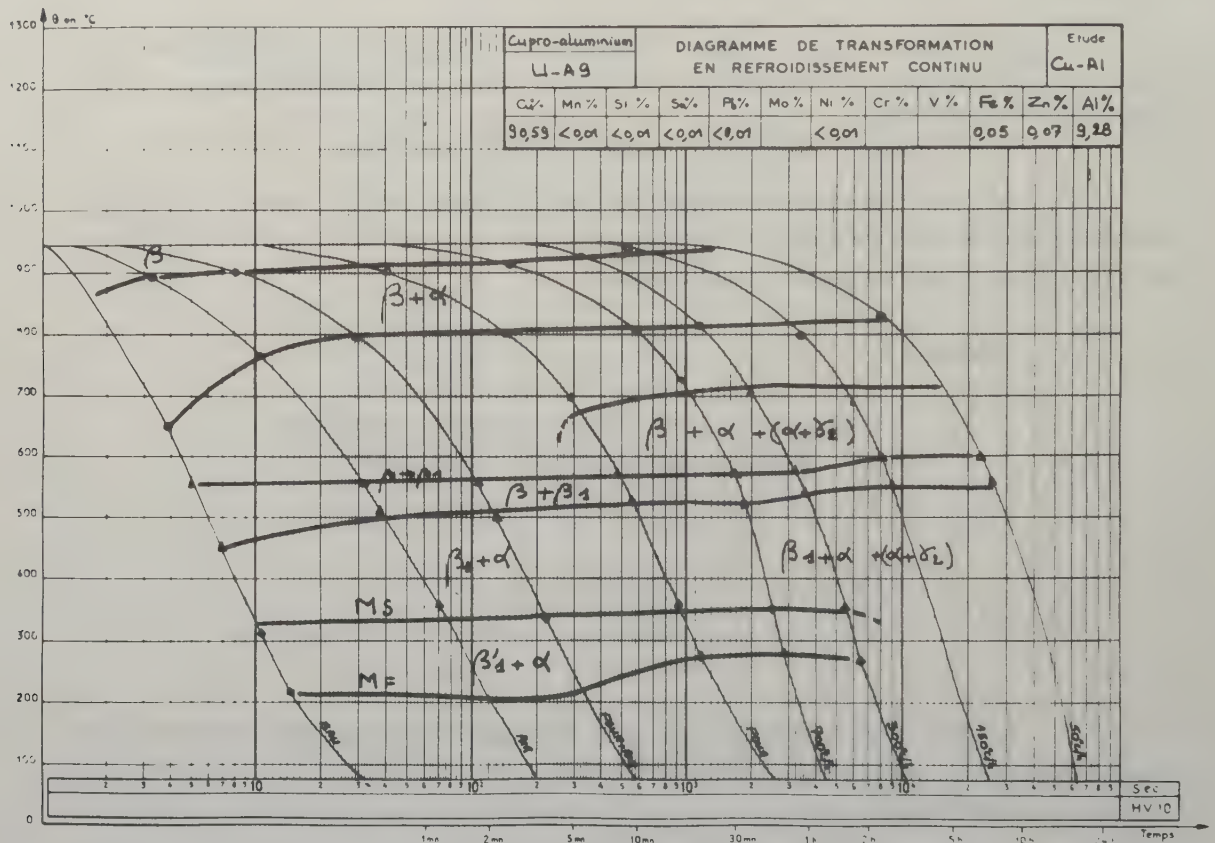
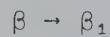


Figure 22 -

Les essais dilatométriques ont conduit au tracé du diagramme TTT de la figure 22 .

Les alliages U-A 10 et U-A9 présentent, d'après leurs diagrammes, le même type de cinétique de transformation :



Toutefois, la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  démarre plus tôt dans l'alliage U-A9, ceci s'explique aisément d'après l'allure du diagramme binaire ( figure 1), la transformation allotropique commençant à une température d'autant plus grande que la teneur en aluminium est plus faible.

Par ailleurs, la transformation eutectoïde commence à des vitesses de refroidissement et à des températures supérieures à celle de l'U-A 10, et la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  s'effectue plus rapidement. L'examen aux rayons X confirme la précocité de la transformation eutectoïde par rapport à l'U-A 10, où l'on remarque l'apparition des raies de la phase  $\gamma_2$  pour un échantillon refroidi au four ( - 1200 C/h) . ( figure 23).

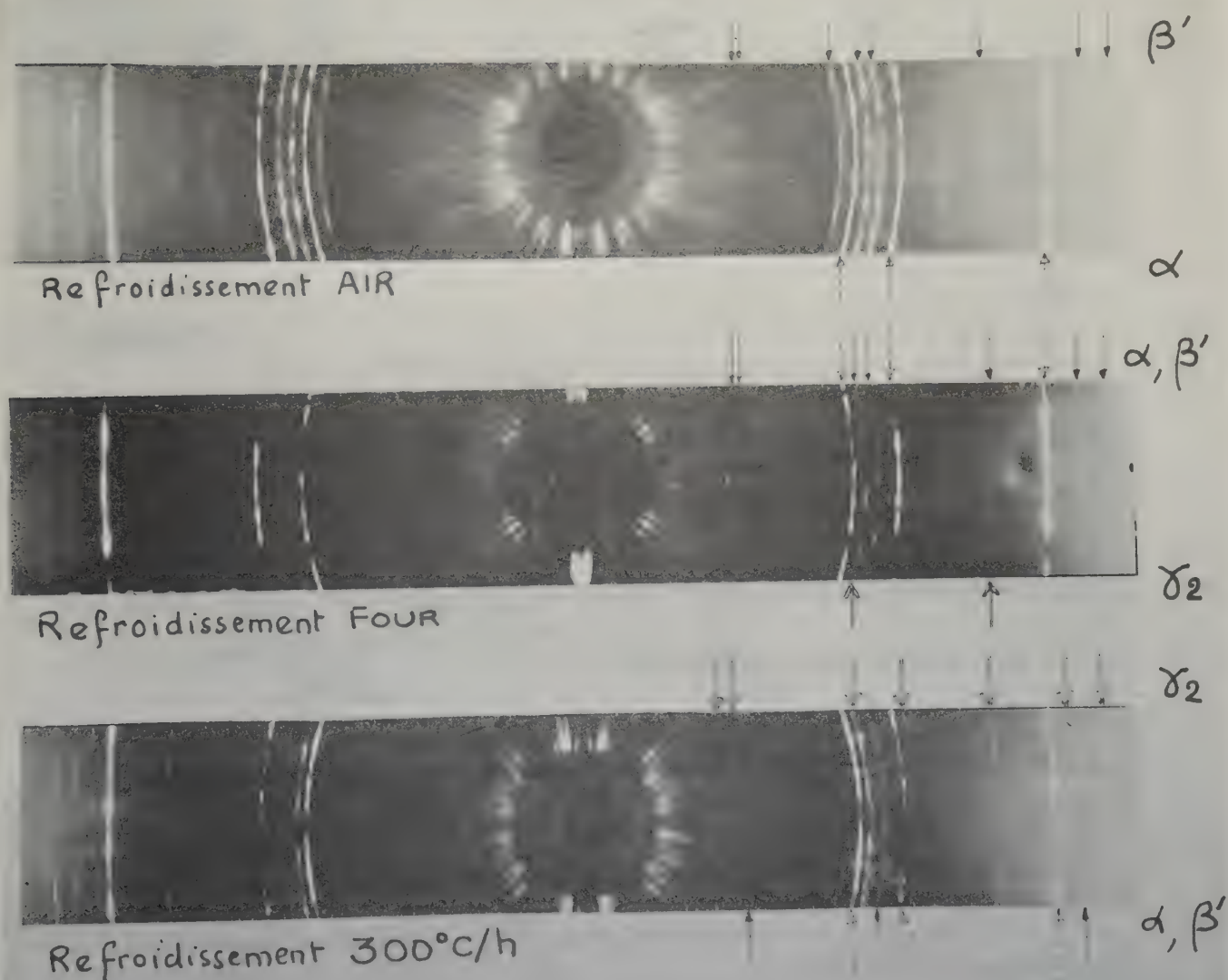
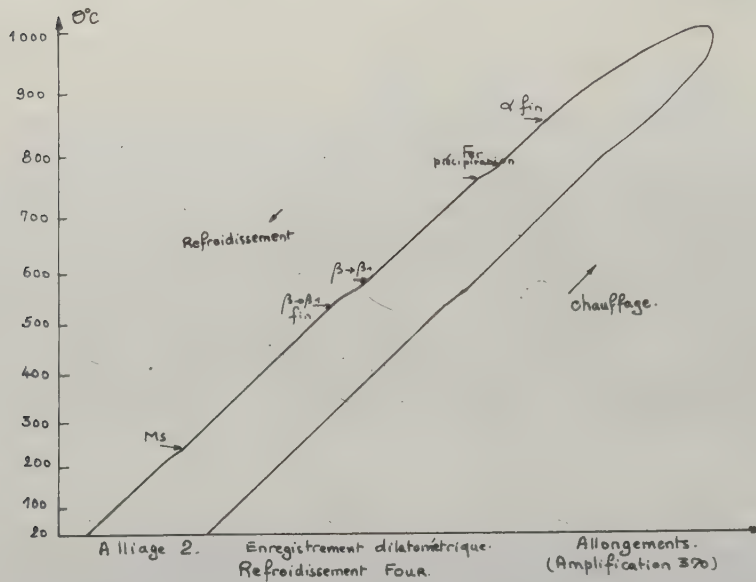


Figure 23 - Diagrammes de diffraction U-A9

### 3,2 - Alliages ternaires -

Les courbes de dilatométrie des alliages ternaires sont plus difficiles à analyser que celles des alliages binaires, les anomalies apparaissant par ailleurs à des températures différentes. La figure 24 présente un enregistrement dilatométrique pour l'alliage 2 refroidi au four. Il était donc d'autant plus indispensable dans l'étude de ces alliages, de pratiquer de nombreuses observations micrographiques, complémentaires de celles effectuées sur les éprouvettes de dilatométrie.



Alliage 2

Al = 8,45 %

Fe = 2,88 %

Ni = < 0,015 %

Figure 24 -

Deux cycles de refroidissements contrôlés à 550° C/h et à 150° C/h ont été utilisés avec observation après trempe tous les 50° C à partir de 1000° C jusqu'à 300° C et à l'ambiante.

### 3,21 - Alliages suivre - aluminium - fer -

Les phénomènes que nous allons décrire sont de même nature dans les trois nuances étudiées, mais de cinétique parfois différente et ces phénomènes sont d'autant plus accentués que la teneur en fer est plus élevée.

#### 3,211 - Observations micrographiques après dilatométrie -

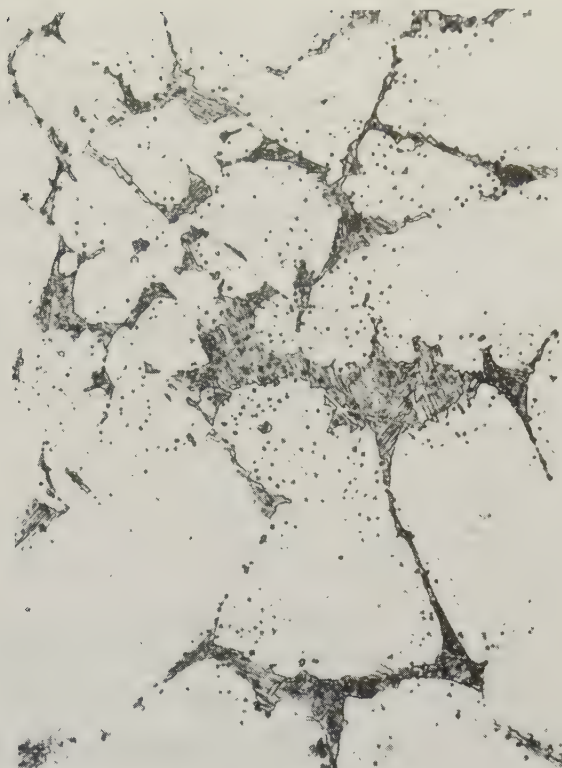
Nous prendrons comme exemple l'alliage le plus représentatif de ces phénomènes, soit l'alliage à 4,12 % de fer.

Le chauffage était effectué à 1000° C pendant 15 minutes.

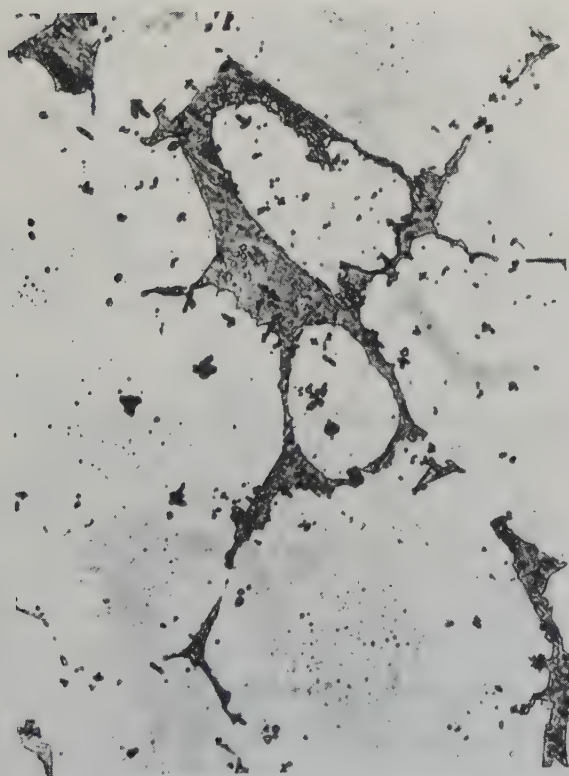
**Après trempe à l'eau :** la structure est : phase  $\alpha$  - martensite  $\beta'$ , avec des précipités de phase au fer apparaissant sous deux aspects, de gros globules coalescés parfois en forme de trèfles répartis indifféremment dans toute la structure, et sous forme de fins précipités localisés dans



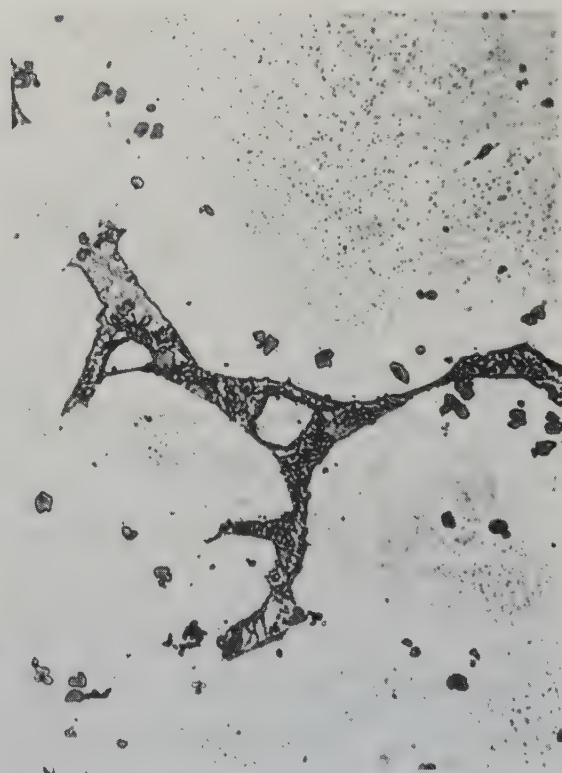
Mi 7 - Trempe eau - Alliage 3 : 4,12 % fer



Mi 8 - Refroidissement four + air  
Alliage 3 = 4,12 % fer



Mi 9 - Refroidissement four - Alliage 3 : 4,12 % de fer



Mi 10 - Refroidissement 300° C/h -  
Alliage 3 : 4,12 % fer  
X - 1000

$\beta'$  et dans  $\alpha$  au voisinage direct de  $\alpha$  et  $\beta'$  ( Mi 7 ).

#### **Pour les refroidissements à l'air et four plus air -**

La structure est semblable à celle de la trempe à l'eau, la phase  $\alpha$  devenant plus abondante cependant à partir du refroidissement à l'air. Remarquons que la morphologie de la précipitation de fer sous ces deux aspects ne change absolument pas ( Mi 8 ).

#### **A partir du refroidissement au four ( Mi 9 ) -**

1°) la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2 \text{ Fe}$  a commencé (  $\sim 5 \%$  de phase eutectoïde  $\alpha + \gamma_2 \text{ Fe}$  ).

2°) de « petits » trèfles de phase au fer sont localisés dans  $\beta'$  et au voisinage de  $\beta'$  dans la phase  $\alpha$ , toutefois, les « gros » trèfles subsistent.

3°) les fins précipités ont migré vers le centre des plages de phase  $\alpha$ , les plages de phase  $\beta'$  étant entourées d'une ceinture de phase  $\alpha$  libre de toute précipitation.

#### **Aux refroidissements de 700 ° C/h - 300 ° C/h - 150 ° C/h etc .... ( Mi 10 ) -**

La transformation eutectoïde s'accroît, mais la morphologie des précipitations ne varie plus par rapport au refroidissement au four, si ce n'est l'ampleur de la fine précipitation dans la phase  $\alpha$ .

#### **REMARQUES :**

- la précipitation au coeur des plages de phase  $\alpha$  est d'autant plus abondante que la teneur en fer est plus importante.
- par ailleurs, si cette précipitation dans  $\alpha$  apparaît à partir du refroidissement au four pour l'alliage à 4,12 % de fer, elle apparaît lors du refroidissement à 700 ° C/h pour l'alliage à 2,88 % et entre 700 et 300 ° C/h ( 550 ° C/h d'après les essais complémentaires ) pour l'alliage à 1,76 % de fer.

#### **3,212 - Observations micrographiques après trempe au cours d'un cycle de refroidissement interrompu -**

Nous considérerons simultanément le cas des deux alliages à 4,12 et 2,88 % de fer refroidis à 150 ° C/h.

Les structures observées au cours de ce cycle sont :

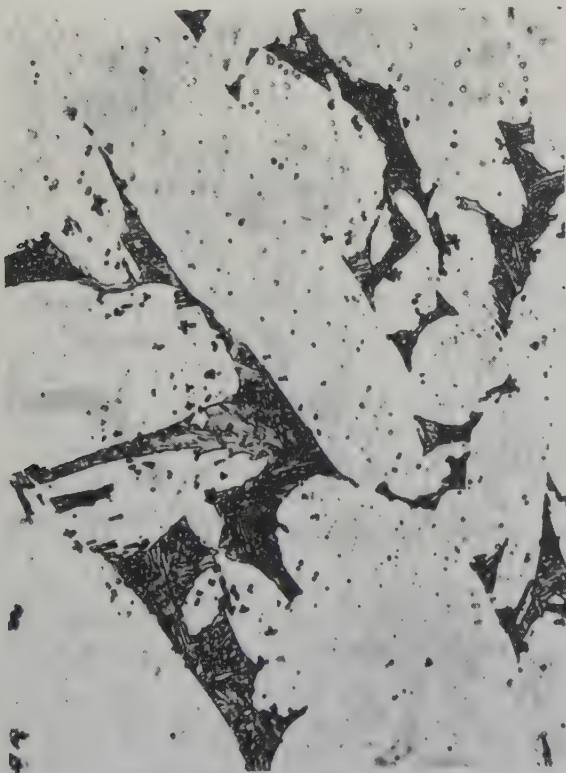
- ♦ à 1000 ° C : structure  $\alpha - \beta'$  - gros trèfles de phase au fer répartis indifféremment
- ♦ à 950 ° C : même structure, mais la phase  $\alpha$  augmente en quantité
- ♦ à 900 ° et 850 ° C : la structure est toujours semblable à la précédente
- ♦ à 800 ° C : structure  $\alpha - \beta'$  - gros trèfles de phase au fer  
apparition de petits trèfles de phase au fer dans  $\beta$  et autour de  $\beta$   
précipitation fine dans toute la surface de phase  $\alpha$

- ♦ à 750°C : structure semblable à la précédente, mais la précipitation dans  $\alpha$  est plus nette et tend à se localiser vers le centre de cette phase
- ♦ de 750° à 550° C : la structure n'évolue pratiquement plus si ce n'est la coalescence des divers précipités
- ♦ à 500° C : début de la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  qui évolue ensuite jusqu'à l'ambiante (Mi 18).

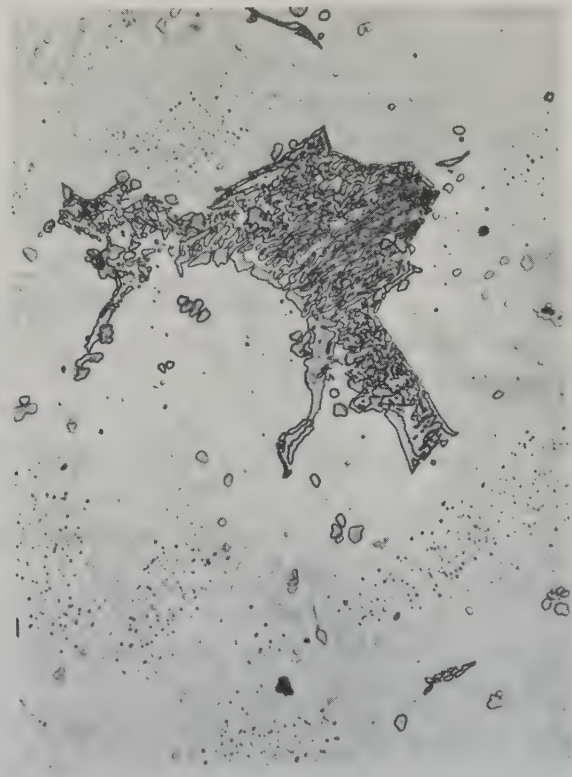
Les observations après le cycle de refroidissement à 550° C/h interrompu par trempe, ont conduit aux mêmes conclusions, seule, la transformation  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  Fe ne commençait que vers 450° C.

### 3,213 - Décomposition eutectoïde -

Dans l'ensemble, la morphologie de l'eutectoïde  $\alpha - \gamma_2$  Fe est semblable à celle de l'eutectoïde  $\alpha - \gamma_2$  des alliages binaires, avec, toutefois, une tendance prononcée pour la globularisation. La micrographie Mi 12 de l'alliage 2 ( 2,88 % Fe) refroidi à 150° C/h montre bien que la décomposition  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  Fe est du type lamellaire, mais que la globularisation est quasi immédiate.



Mi 11 - Trempe à 800°C ( cycle interrompu)  
Alliage 2 - 2,88 % de fer



Mi 12 - Refroidissement 150° C/h - ambiante  
Alliage 2 - 2,88 % de fer

Par ailleurs, comme dans les alliages binaires, dans les alliages refroidis lentement, un réseau de phase  $\gamma_2$  se forme autour de l'eutectoïde (réseau plus moins continu).

Nous pouvons remarquer que la phase irrésoluble ( $\beta_1$ ) n'apparaît pas dans ces alliages et que la phase non transformée en eutectoïde a toujours une allure martensitique (Mi 9 et 10).

Nous reviendrons ultérieurement sur la variation de la teneur en fer des phases eutectoïdes et pro-eutectoïdes.

### 3,214 - Diagrammes TTT -

D'après les observations micrographiques et l'analyse des essais dilatométriques, les diagrammes TTT des figures 25 - 26 - 27 ont été déterminés.

La ligne des diagrammes correspond à la fin de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ .

Aux températures inférieures, apparaît un domaine  $\beta + \alpha + \text{Fep}$ ,  $\text{Fep}$  correspond à la précipitation de fer (Mi 11) sous forme de petits trèfles dans  $\beta$  et de fins globules dans la phase  $\alpha$ .

La transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  s'effectue relativement rapidement si on la compare à celle qui se présente dans les alliages U-A9 et U-A 10.

Dans les trois alliages, la transformation eutectoïde subit un retard important. Si la teneur en fer affecte la température de début de transformation eutectoïde, par contre, cette température est quasi égale dans les trois alliages. Par ailleurs, la réaction eutectoïde débute à des vitesses de refroidissement d'autant plus grandes que la teneur en fer est plus élevée, mais pour une vitesse de refroidissement lente (par exemple 150° C/h), la transformation eutectoïde est d'autant plus achevée que la teneur en fer est plus faible.

Sur ces diagrammes ne figurent pas les points  $M_f$  de fin de transformation martensitique, ceux-ci étant difficilement exploitables sur les courbes de dilatométrie, par ailleurs, le fer semble abaisser la température de réaction martensitique ( $M_s$ ).

### 3,22 - Alliages cuivre - aluminium - nickel -

#### 3,221 - Observations micrographiques après essais dilatométriques -

Après trempe à l'eau - la structure des alliages est diphasée : phase  $\alpha$  - martensites  $\beta'_1$  et  $\gamma'$  (Mi 13). On remarque en effet sur la micrographie 13 les aiguilles caractéristiques de la martensite  $\gamma'$  (aiguilles striées).

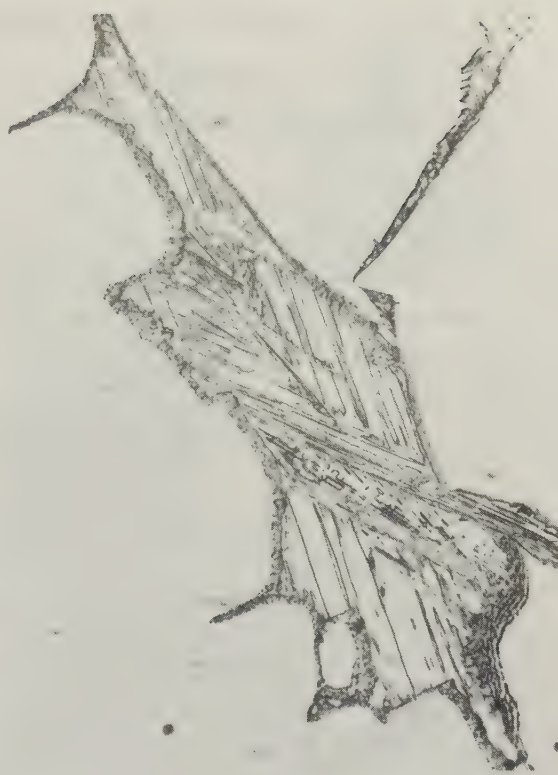
Dès le refroidissement à l'air, pour l'alliage à 4,28 % de nickel, un liseré très fin, mais caractéristique, que l'on trouvera dès le refroidissement four + air pour l'alliage à 2,30 % de nickel et dès le refroidissement au four pour l'alliage à 1,37 %, se forme en bordure des plages martensitiques (Mi 14). Ce liseré, d'après les diverses analyses effectuées dans les échantillons recuits et refroidis à l'air (45-23) est composé de phase  $\text{Ni Al}$ , et se forme directement à partir de  $\beta$ .



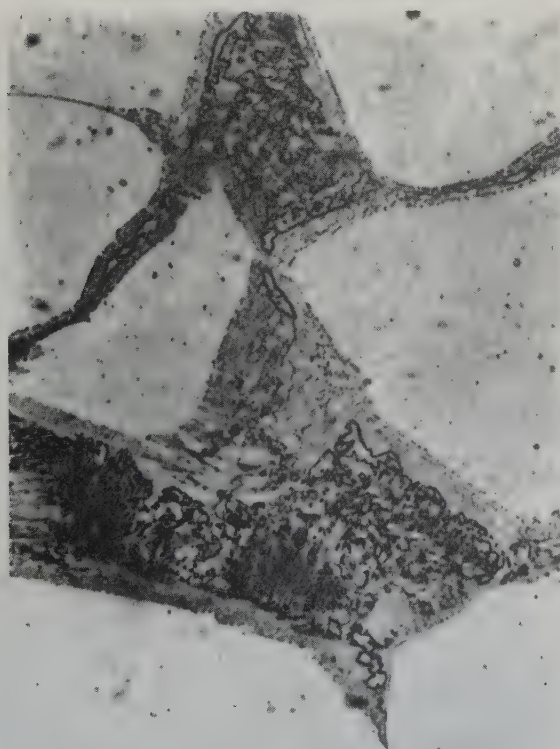




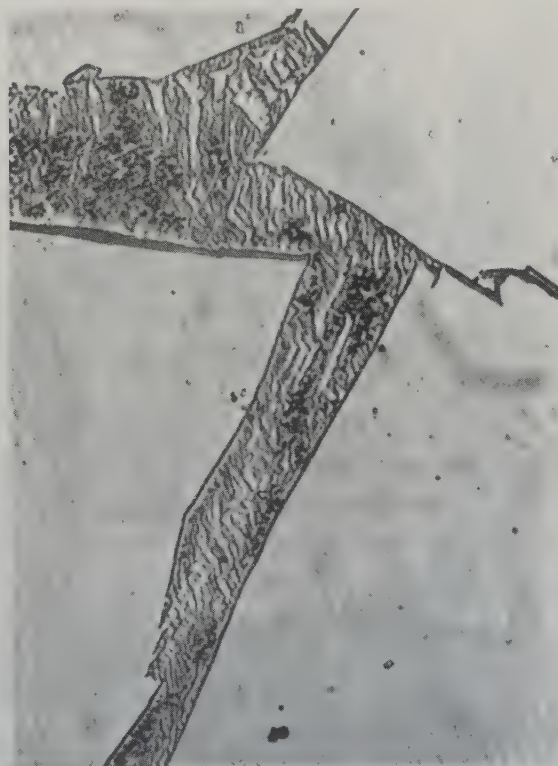
Mi 13 - Trempe à l'eau X 400  
Alliage N 2 - 2,30 % Nickel



Mi 14 - Refroidissement air X 400  
Alliage N 2 - 4,28 % nickel



Mi 15 - Refroidissement 300° C/h - X 1000  
Alliage N 2 - 2,30 % Nickel



Mi 16 - Refroidissement 300° C/h X 1000  
Alliage N 3 - 4,28 % Nickel

### Remarque sur l'alliage à 4,28 % nickel -

L'alliage à 4,28 % de nickel présente une grande différence avec les autres alliages Cu Al Ni à plus faible teneur en nickel.

En effet, pour les vitesses de refroidissement de 300 et 150° C/h, la morphologie des phases transformées est très différente ( Mi 16 ). D'une part, l'eutectoïde est de texture mixte globulaire lamellaire, mais surtout, le liseré sous sa forme précédente n'existe plus et est remplacé par un autre liseré continu et homogène. Nous allons revenir sur la formation et l'évolution de ce liseré dans le paragraphe 3,222.

### 3,222 - Observations micrographiques après trempe au cours de cycle de refroidissement interrompu -

Les essais ont été effectués de la même manière que pour les alliages Cu-Al-Fe.

♦ de 1000 °C à 850 °C , la structure ne varie pas : phase  $\alpha$  , phase martensitique,

♦ à 800 °C - apparaît pour les alliages à 1,37 et 2,30 % de nickel, le liseré observé précédemment lors d'un refroidissement air ( Mi 17 ) en dilatométrie. A cette même température, se présente dans l'alliage à 4,28 % nickel un fin liseré continu, gris bleuté, très semblable à celui observé dans les éprouvettes de dilatométrie refroidies lentement ( Mi 18 ).

♦ de 800 à 700 °C - la structure ne varie pas et reste pratiquement identique à celle des micrographies 17 et 18,

♦ à 650 °C - pour l'alliage à 4,28 % de nickel,

♦ à 550 °C - pour les deux alliages, s'amorce la réaction eutectoïde  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2 \text{Ni}$   
Cette réaction est identique à celle de la micrographie 15 pour les teneurs de 1,37 et 2,30 % de nickel, mais différente pour l'alliage à 4,28 % ( Mi 19 ).

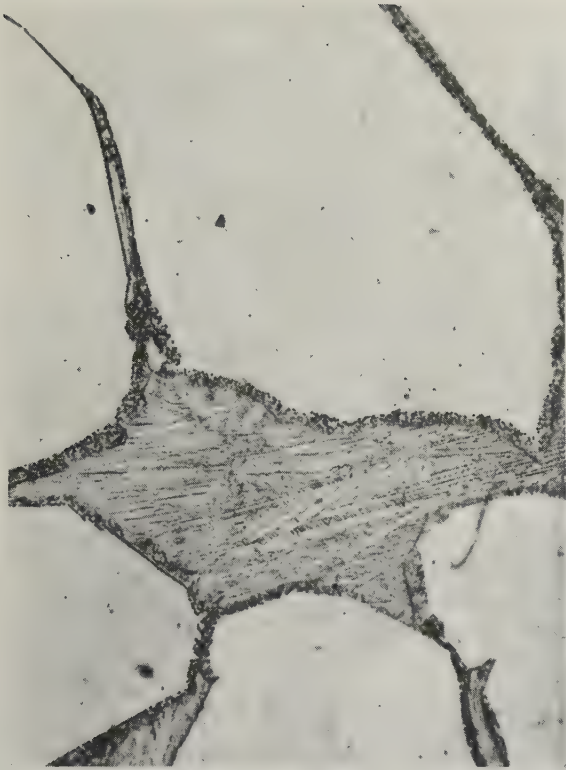
Pour les deux premiers alliages, la réaction s'amplifie avec les températures décroissantes, pour le dernier, un phénomène le particularise encore.

En effet, à 450 °C ( Mi 20 ), la phase en liseré devient d'un bleu foncé très caractéristique, par ailleurs, avec la fin du refroidissement, cette phase coalesce pour donner de véritables petites plages de textures variables. Nous reviendrons sur cette phase lors de l'étude à la microsonde électronique, la coloration semblant correspondre à un enrichissement en nickel.

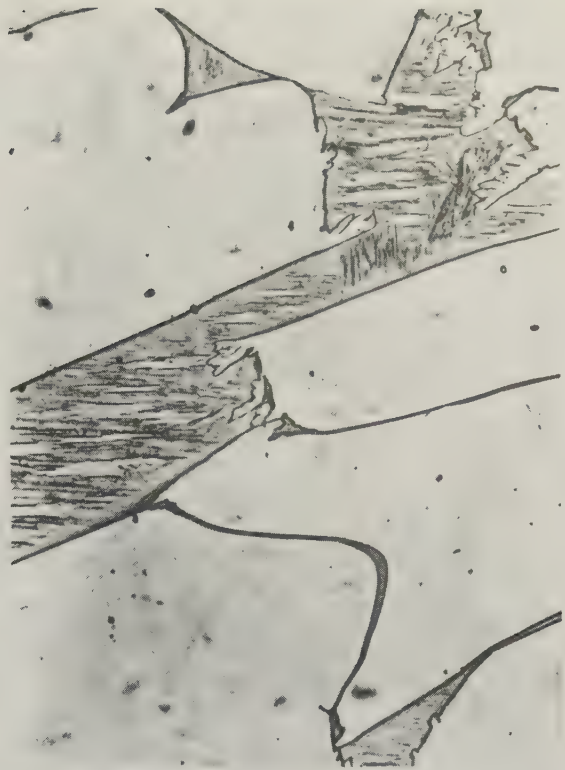
### 3,223 - Diagramme TTT -

De l'observation des diagrammes déduits de cette étude, il ressort ( figures 28 - 29 - 30 ):

- que le début de la transformation  $\beta \rightarrow \text{Ni Al}$  ne varie pratiquement pas avec la teneur en nickel,
- que cette phase Ni - Al ( liseré ) apparaît à des vitesses de refroidissement importantes ( air - four + air ..... ), lorsque la teneur en nickel est élevée,



Mi 17 - 800°C - Cycle de refroidissement  
trempe X 400  
alliage N2 - 2,30 % Nickel



Mi 18 - Trempe 750°C - cycle de X 400  
refroidissement  
alliage N3 - 4,28 % Nickel



Mi 19 - Trempe 600°C - cycle de refroidissement  
X 1000  
Alliage N3 - 4,28 % de nickel



Mi 20 - trempe 450°C - cycle de refroidissement  
X 1000  
Alliage N3 - 4,28 % de nickel

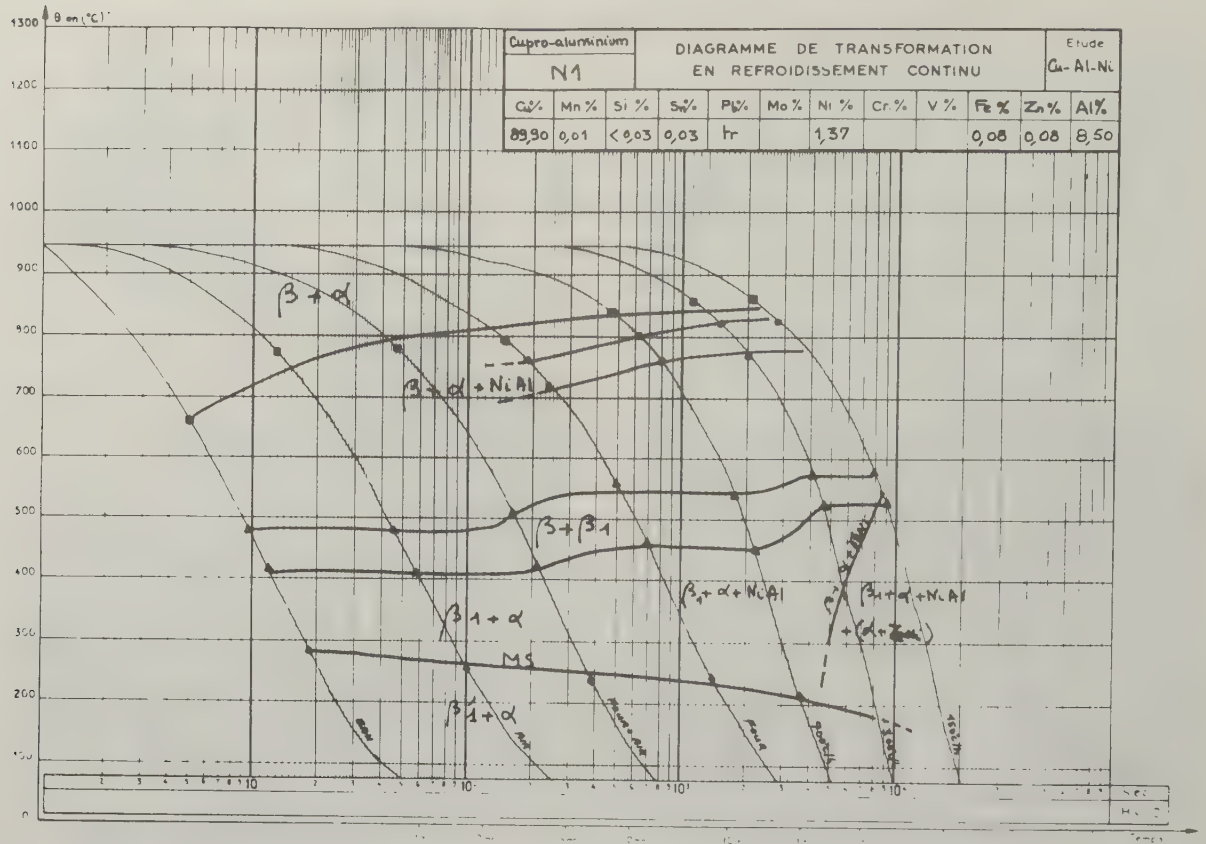


Figure 28

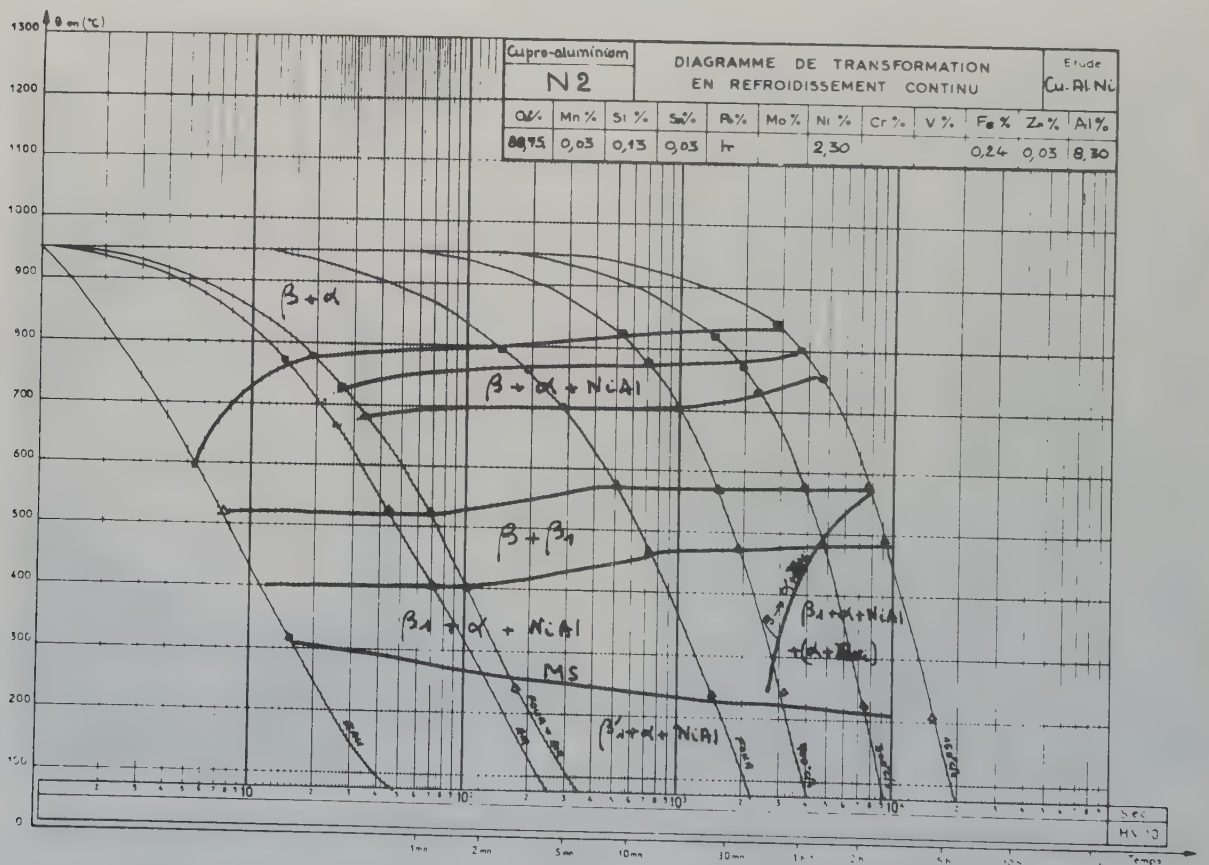


Figure 29

- que la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$  Ni commence à une température d'autant plus grande que la teneur en nickel est élevée, et, par ailleurs, est reculée vers les faibles vitesses de refroidissement avec les faibles teneurs en nickel,

- que les fortes teneurs en nickel affectent les températures de la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$ ,

- enfin que le nickel semble relever les températures de début de transformation martensitique MS.

REMARQUE - la vitesse de refroidissement joue un rôle important dans l'évolution du liseré, dans l'alliage à 4,28 % de nickel et nous avons porté en pointillé une courbe sur le diagramme qui correspond à la variation morphologique de cette phase.

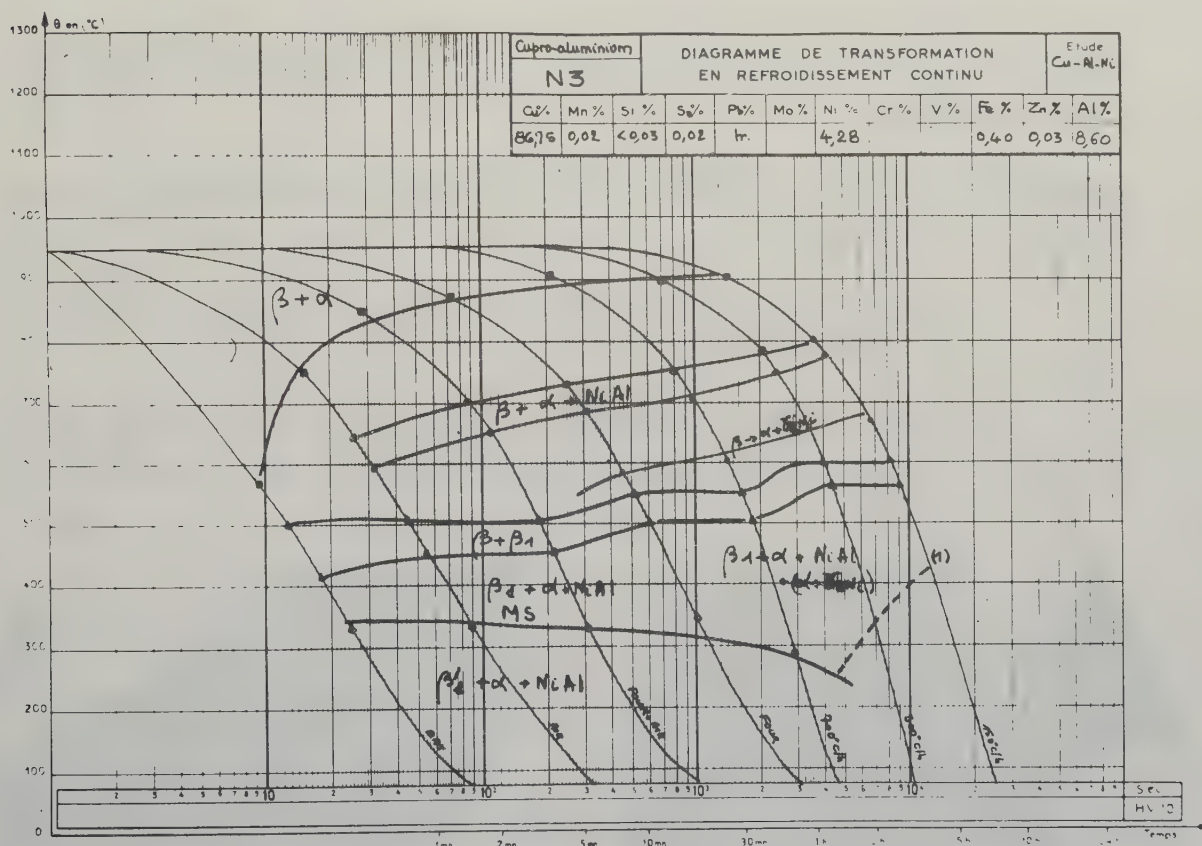


Figure 30 -

### 3.23 - Alliages cuivre - aluminium - manganèse -

#### 3.231 - Observations micrographiques après essais dilatométriques -

- alliage à 2,75 % de manganèse.

De la trempe à l'eau au refroidissement four + air, la structure est identique :

phase  $\alpha$ , martensite  $\beta'_1$ , la phase  $\alpha$  pro-eutectoïde augmentant toutefois en quantité (Mi 21).

Après refroidissement au four, nous observons dans les plages de martensite une germination secondaire de phase  $\alpha$  (Mi 22). La structure reste par la suite inchangée jusqu'aux vitesses de refroidissement les plus faibles.

#### **alliage à 4,43 % de manganèse -**

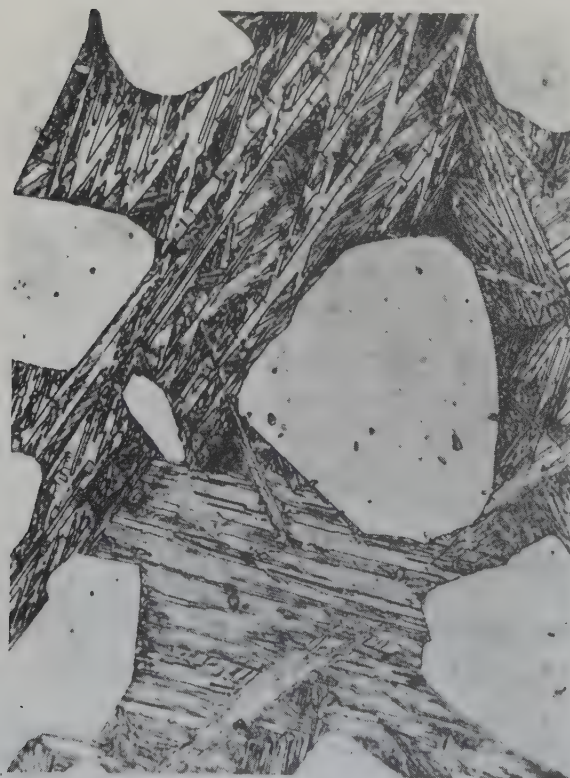
Au contraire de l'alliage à 2,75 % manganèse de même teneur en aluminium, l'alliage à 4,43 % de manganèse est totalement martensitique après trempe à l'eau. Ceci tient au caractère  $\beta$ gène du manganèse. Si nous appliquons la formule d'équivalence établie dans une précédente étude (42), la teneur en aluminium fictif de l'alliage est en effet de 9,84 % ( $Al = 0,19 Mn$ ).

Pratiquement, dès le refroidissement au four + air, la phase  $\alpha$  « secondaire » germe dans la martensite pour donner dès le refroidissement au four une structure semblable à la Mi, nous appellerons cette phase  $\alpha$  :  $\alpha'$ .

REMARQUE - Pour ces deux alliages et aux vitesses de refroidissement utilisées, nous n'avons pas observé de transformation eutectoïde.

#### **3,232 - Observations micrographiques après trempe au cours d'un cycle de refroidissement interrompu -**

Les observations micrographiques, au cours d'un cycle de refroidissement de 550° C/h et de 150° C/h mettent surtout en évidence le passage de la structure  $\alpha$ ,  $\beta'_1$  à la structure  $\alpha$ ,  $\beta'_1$ ,  $\alpha'$ .



Mi 21 - Trempe eau - X 1000



Mi 22 - Refroidissement four X 1000

Alliage ternaire 2,75 % Mn

### 3.233 - Diagrammes TTT ( figures 31 et 32) -

Dans ces diagrammes n'apparaît pas la transformation eutectoïde, en fait à 50° C/h, on a pu observer dans des essais complémentaires un début de transformation.

La précipitation de phase  $\alpha'$  concurrence à des vitesses de refroidissement d'autant plus grandes que la teneur en manganèse est plus élevée.

Enfin le manganèse semble retarder la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$ .

### 3.3 - Alliages complexes -

#### Cu - Al - Ni - Fe et Cu - Al - Fe - Ni - Mn -

Parmi les alliages complexes étudiés, nous porterons plus particulièrement notre attention sur les quatre alliages ( A, B, C, D) Cu - Al - Fe - Ni - Mn à teneurs variables et croissantes en aluminium.

#### 3.31 - Alliages Cu - Al - Fe - Ni - Mn à 8,80 % - 9,85 % - 10,65 % - 11,50 % Al -

Le tableau ci-dessous rappelle la composition de ces quatre alliages en fer, nickel et manganèse.

| Repères | Al    | Fe   | Ni   | Mn   |
|---------|-------|------|------|------|
| A       | 8,80  | 5,35 | 5,00 | 0,92 |
| B       | 9,85  | 5,25 | 5,05 | 0,92 |
| C       | 10,65 | 5,30 | 5,10 | 0,91 |
| D       | 11,50 | 5,30 | 5,10 | 0,90 |

La complexité des transformations de phases dans les alliages a nécessité des essais complémentaires de dilatométrie et de très nombreuses observations micrographiques, particulièrement en cycle de refroidissement interrompu par trempes à 150 et 550° C/h.

Nous considérerons deux par deux ces alliages, étant donné leur similitude de transformation de phases, soient les alliages A et B à 8,80 et 9,85 % d'aluminium et les alliages à 10,65 et 11,50 % d'aluminium.

#### 3.311 - Alliages à 8,80 et 9,85 % d'aluminium -

Il est plus aisé pour commencer de suivre le processus de transformation de phases au cours d'une vitesse de refroidissement lente, soit à 150° C/h.

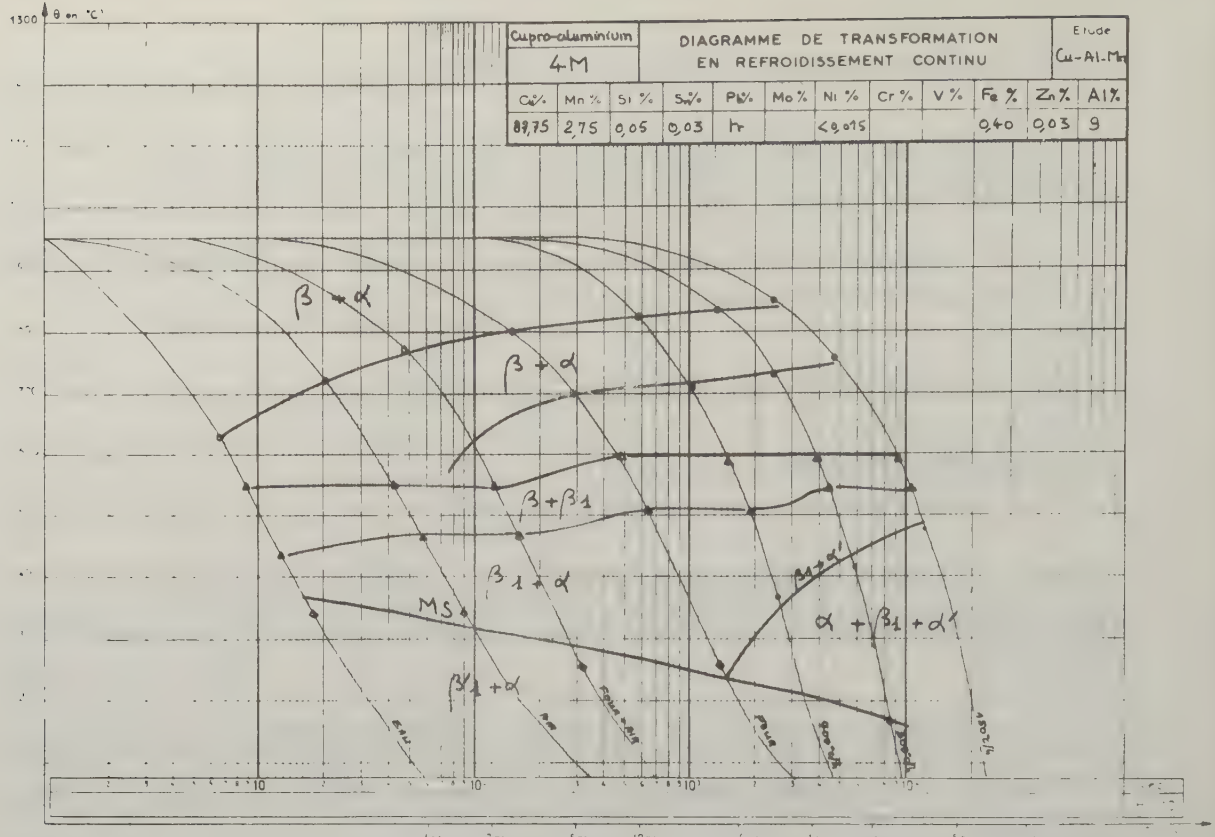


Figure 31

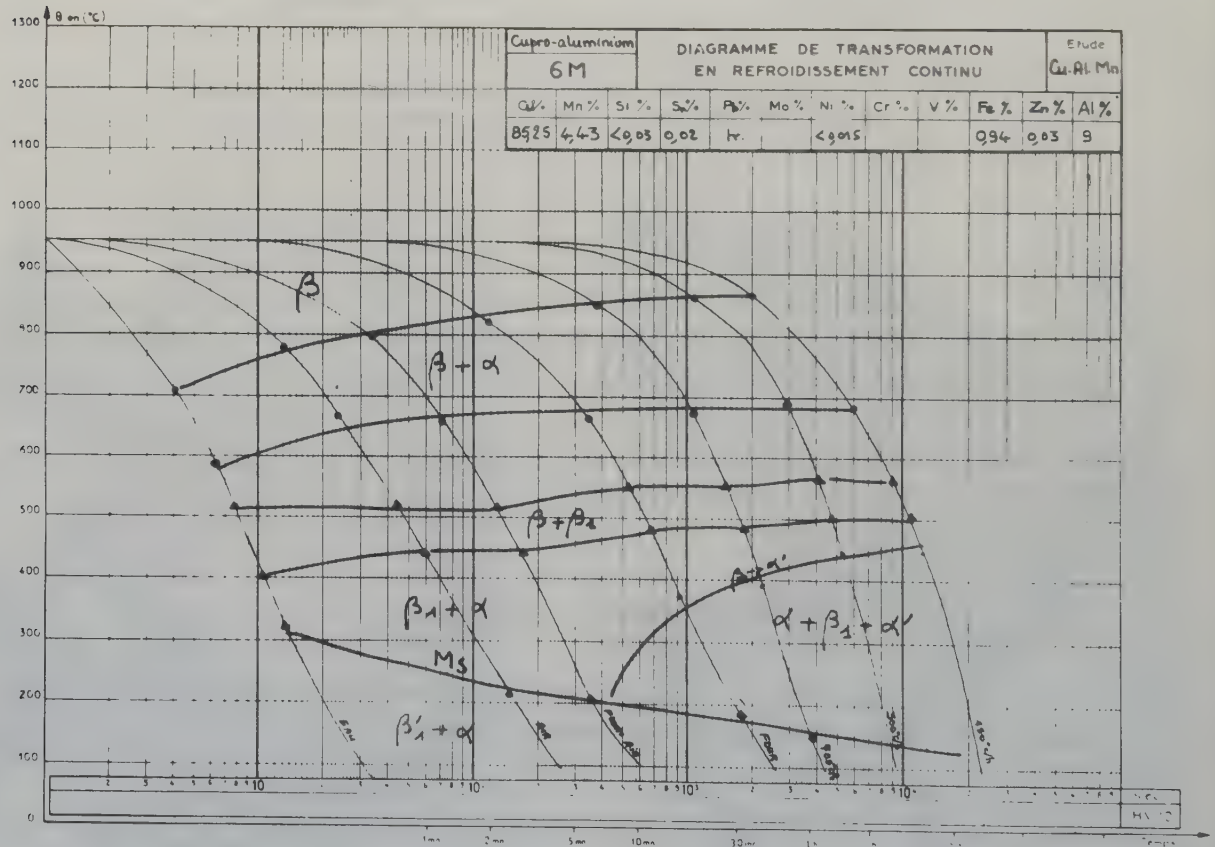


Figure 32

**alliage à 8,80 % d'aluminium -**

après trempe à l'eau à 1000°C, l'alliage présente une structure : phase  $\alpha$  - martensite  $\beta'$ , avec, au centre des îlots de phase  $\alpha$ , de gros précipités de phase au fer  $\chi$  Fe (trèfles) Mi - 23,

de 1000 à 900°C, où la structure reste inchangée, si ce n'est que la phase  $\alpha$  devient de plus en plus abondante, la quantité de phase au fer augmente et tend à se stabiliser vers 900°C, en fait, cette stabilisation semble effective à 850°C,

à 850°C, nous observons la transformation d'allure eutectoïde  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$ , tout-à-fait différente des transformations eutectoïdes étudiées précédemment. Au centre des plages de phase  $\alpha$ , une précipitation de fins globules (comme dans les alliages ternaires au fer) se localise par ailleurs autour des trèfles de phase  $\chi$  Fe,

à 800°C, cette dernière structure se précise (Mi 24) et la transformation eutectoïde est très avancée, il ne subsiste que quelques îlots de phase métastable  $\beta_1$ ,

à 750°C, toute présence de phase métastable a disparu, la structure est donc : phase  $\alpha$ ,  $\alpha + \chi$ ,  $\chi$  Fe + précipitations très fines dans  $\alpha$  (Mi 25).

Aux températures inférieures, la structure ne varie plus, sauf

vers 500°C, où une partie de phase  $\chi$  commence à disparaître pour donner à l'ambiante une structure représentée par la micrographie Mi 26 avec une localisation intergranulaire de phase

**alliage à 9,85 % d'aluminium -**

Le processus de transformation de phase est identique au précédent de l'alliage A.

Toutefois, la martensite est plus abondante dans les hautes températures, et il est intéressant de remarquer, que là encore, des trèfles de phase  $\chi$  Fe sont localisés au centre des îlots de phase  $\alpha$ .

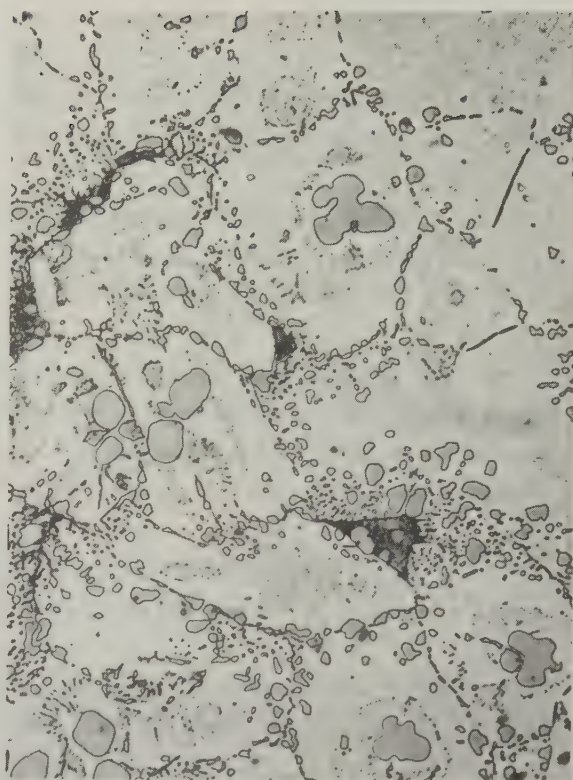
La transformation eutectoïde est plus lente du fait de la plus grande quantité de phase  $\beta$ , et à l'ambiante, on trouve encore des îlots de phase métastable  $\beta_1$  (comme sur la micrographie Mi 24).

**3,3111 - Observations après essais dilatométriques -**

L'observation des éprouvettes de dilatométrie permet de confirmer les anomalies des courbes d'enregistrement et de vérifier par exemple que la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  commence lors du refroidissement à l'air (Mi 27) pour A et B, ce début de transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  ressemble fortement sur la Mi 27 au liseré de phase Ni Al dans les alliages ternaires au nickel.

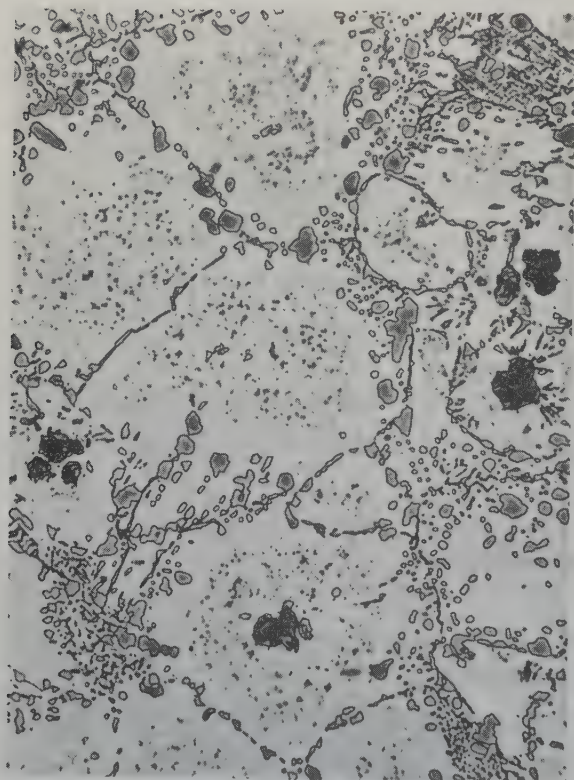


Mi 23 -  $\theta = 1000^{\circ}\text{C}$



Mi 24 -  $\theta = 800^{\circ}\text{C}$

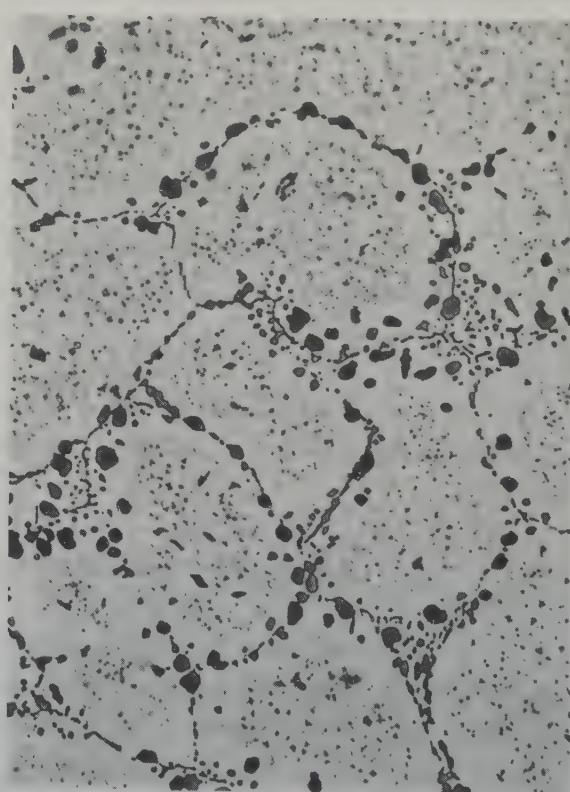
X 400



Mi 25 -  $\theta = 750^{\circ}\text{C}$

Alliage A - Al = 8,80 - Fe = 5,35 - Ni = 5,00 - Mn = 0,92 %

Refroidissement  $150^{\circ}\text{C/h}$  interrompu par trempe tous les  $50^{\circ}\text{C}$  - Chauffage  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 15 minutes,



Mi 26 - température ambiante finale

Cette transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  est très avancée pour le refroidissement au four, complété dès 300° C/h pour l'alliage à 8,80 % d'Al, et à 50° C/h pour l'alliage à 9,85 % d'Al.

Pour l'un comme pour l'autre alliage, après refroidissement à 700° C/h, il ne reste en fait que très peu de phase métastable.



Mi 27 -

Alliage A ( Al = 8,80 % )

Refroidissement air ( éprouvette de dilatométrie )

début de transformation  $\beta \rightarrow \alpha +$  ( en bordure des plages de  $\beta$  )  
et  $\chi$  Fe dans  $\alpha$  pro-eutectoïde

### 3,3112 - Diagrammes TTT ( figures 33 et 34 ) -

Ces deux diagrammes ont, d'après les remarques précédentes, une allure semblable. On remarque à partir des hautes températures :

- le domaine  $\beta + \alpha + \chi$  Fe , avec une ligne de fin de précipitation de  $\chi$  Fe
- le domaine de transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$
- la fin de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$

Par ailleurs, dans l'alliage à 8,80 % d'Al, la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  est terminée dès 750° C environ pour les vitesses de 150 et 50° C/h, alors que pour l'alliage à 9,85 % d'Al seulement à 50° C/h, la transformation se réalise complètement et à partir d'ailleurs de 750° C aussi.

Nous avons tracé sur les diagrammes une ligne en pointillé qui correspond aux températures de début de « réversion » ou dissolution de la phase  $\chi$  dans  $\alpha$  .

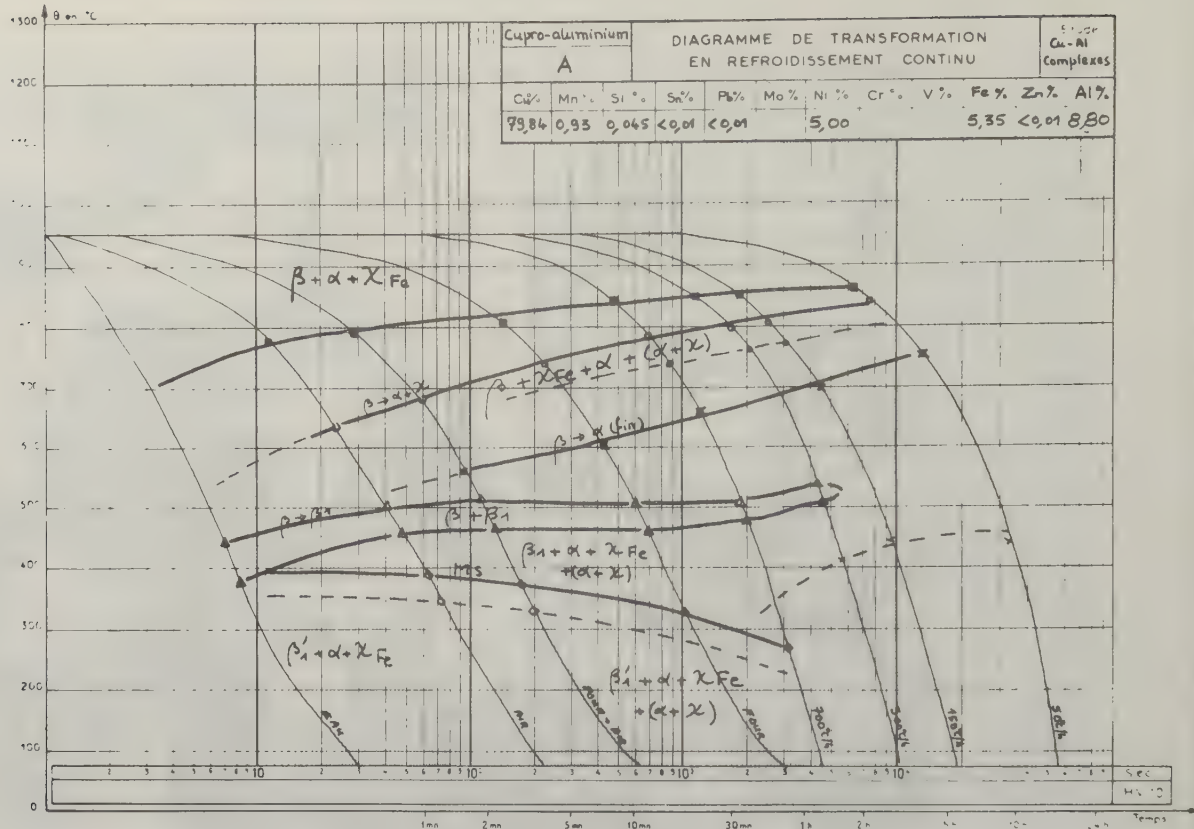


Figure 33

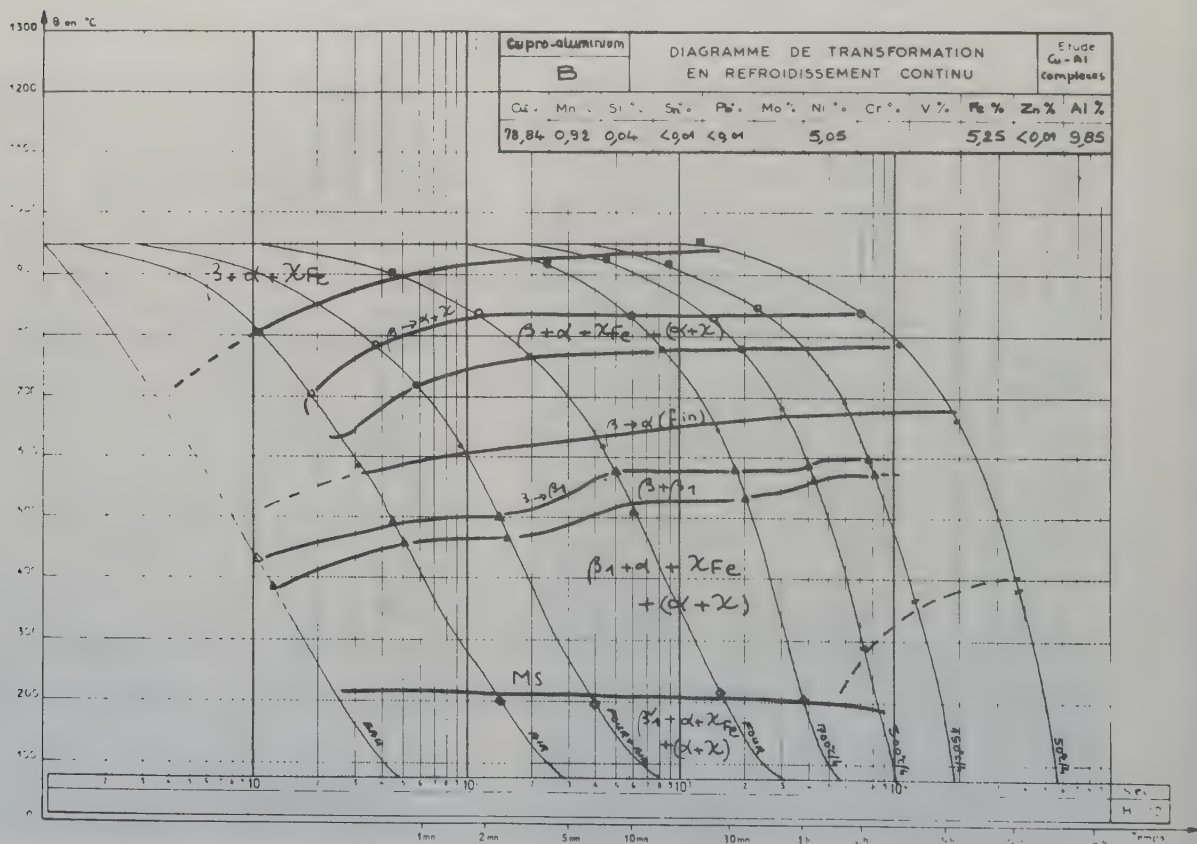


Figure 34

### 3,312 - Alliages à 10,65 et 11,50 % d'aluminium ( C et D ) -

Comme pour les alliages précédents A et B, suivons les transformations au cours d'un refroidissement à 150° C/h.

#### alliage à 10,65 % d'aluminium -

à 1000°C, l'alliage est totalement martensitique  $\beta'_1 + \gamma'$  avec quelques globules de phase Fe ( Mi 28 ).

à 850°C, quelques îlots de phase  $\alpha$  pro-eutectoïde apparaissent autour des globules de phase Fe qui sont maintenant très nombreux,

à 750°C, les globules de phase Fe commencent à coalescer pour donner l'aspect de trèfles ( Mi 29 ).

Remarquons dans la phase  $\alpha$  une précipitation fine globulaire.

à 700°C, la transformation eutectoïde a commencé  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  avec une morphologie lamellaire et globulaire ( Mi 30 ).

La transformation évolue jusqu'à l'ambiante sans être toutefois complète ( Mi 31 ).

#### alliage à 11,50 % d'aluminium -

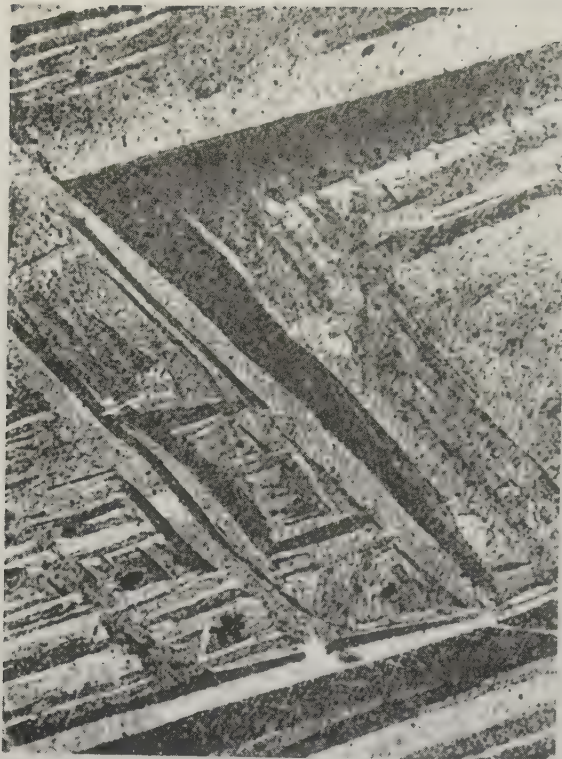
La cinétique de transformation de cet alliage est semblable à celle de l'alliage à 10,65 % d'Al.

La transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  commence vers la même température, mais la quantité de phase  $\alpha$  formée auparavant est très faible et à l'ambiante, il subsiste beaucoup plus de phase métastable.

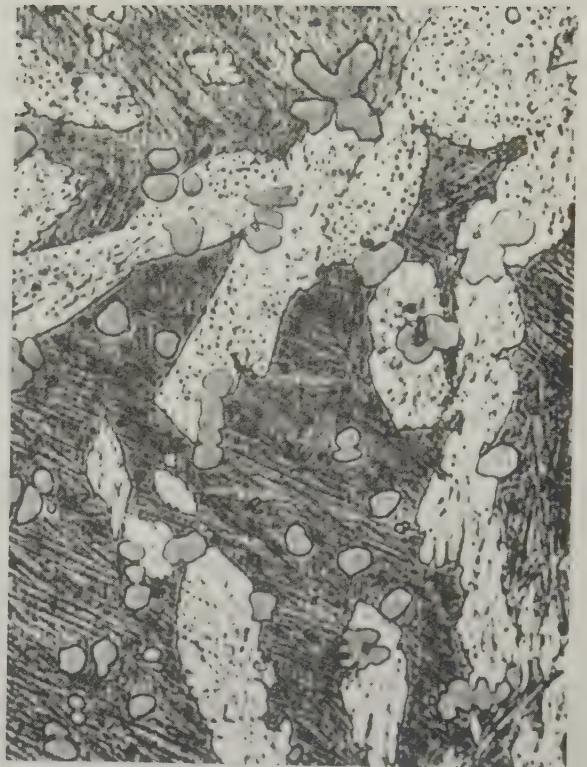
### 3,3121 - Observations après essais dilatométriques -

Les observations micrographiques après essais dilatométriques permettent de vérifier que la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  ne commence qu'au refroidissement au four pour l'alliage B à 10,65 % d'Al et à 700° C/h pour l'alliage D à 11,65 % d'Al.

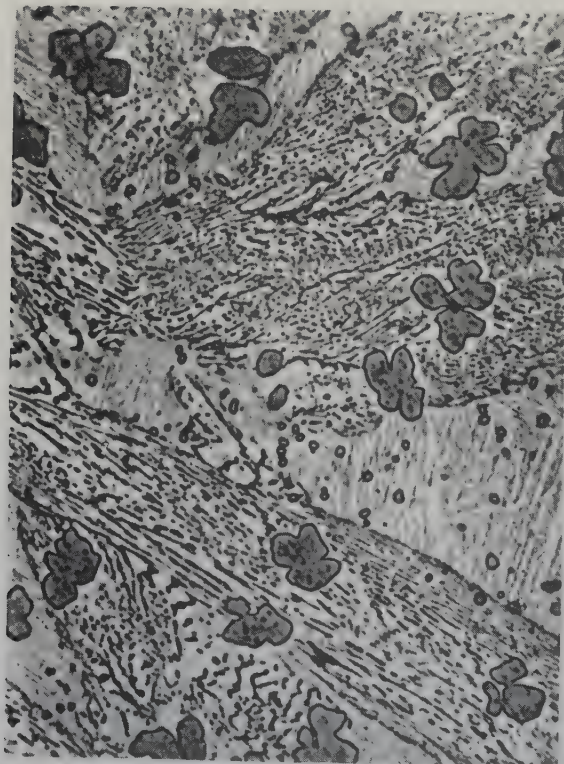
Par ailleurs, à partir de ces éprouvettes, on peut observer combien la vitesse de refroidissement affecte la dimension des globules et trèfles de phase Fe ( Mi 32 - 33 - 34 - 35 ).



Mi 28  $\theta = 1000^{\circ}\text{C}$



Mi 29  $\theta = 750^{\circ}\text{C}$



Mi 30  $\theta = 700^{\circ}\text{C}$



Mi 31 - température ambiante

Alliage B - Al 9,85 - Fe 5,25 - Ni 5,05 - Mn 0,92 - Refroidissement  $150^{\circ}\text{C/h}$  interrompu par trempe tous les  $50^{\circ}\text{C}$  - Chauffage  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 15 minutes -

### 3,3122 - Diagrammes TTT ( figures 35 et 36 ) -

Les deux diagrammes de transformation sont très semblables, l'alliage C par rapport à l'alliage D est en avance, question vitesse de refroidissement, pour la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$

Comme pour les alliages précédents A et B, nous avons une ligne en pointillé, car un changement de pente caractéristique s'établit dans les courbes dilatométriques, anomalie que l'on peut essayer de relier à une réversion possible de la phase  $\chi$ .

### 3,313 - Remarques sur les diagrammes des quatre alliages Cu - Al - Fe - Ni - Mn -

De la comparaison des quatre diagrammes, il ressort principalement :

- que la transformation pro-eutectoïde  $\beta \rightarrow \alpha$  commence à des températures d'autant plus basses que la teneur en aluminium est grande,
- que la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  de type eutectoïde, s'établit d'une part pour des vitesses de refroidissement d'autant plus faibles que la teneur en aluminium est importante, d'autre part la température de début de transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  diminue quand la teneur en aluminium augmente,
- que les températures de début et de fin de transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  sont très sensibles aux vitesses de refroidissement ( presque 200°C d'écart dans l'alliage D) et ceci d'autant plus que la quantité d'aluminium est plus importante dans l'alliage.

### 3,32 - Alliages 4 et 6 -

| Repères | Al   | Cu    | Fe   | Ni   | Mn   |
|---------|------|-------|------|------|------|
| 4       | 10   | 87,2  | 1,33 | 1,04 | 0,03 |
| 6       | 9,50 | 82,90 | 4,35 | 3,05 | 0,03 |

A partir de l'observation des diagrammes de transformation de ces alliages, figures 37 et 38 p. 74, nous pouvons faire plusieurs remarques.

Pour l'alliage 4 à 1,33 % de fer et 1,04 de nickel, on retrouve dans le diagramme TTT ( figure 37) l'allure des diagrammes des alliages ternaires, par contre, pour l'alliage 6 à 4,35 % de fer et 3,05 de nickel, on retrouve l'allure des diagrammes des alliages complexes A B C D.

Dans le premier cas, la transformation eutectoïde est très semblable à celle des alliages binaires et ternaires, du type  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ . Il n'y a en effet aucune trace de phase  $\chi$  dans cet alliage, mais plutôt une phase  $\gamma_2$  Ni Fe.



Mi 32 - Refroidissement Four + Air



Mi 33 - Refroidissement Four

X 1000



Mi 34 - Refroidissement 700 ° C/h



Mi 35 - Refroidissement 50 ° C/h

Alliage D - Al : 11,50 % - Fer : 5,30 % - Ni : 5,10 % - Mn : 0,90 %

Essais de dilatométrie - Influence de la vitesse de refroidissement sur la croissance des globules de phase  $\chi$  Fe

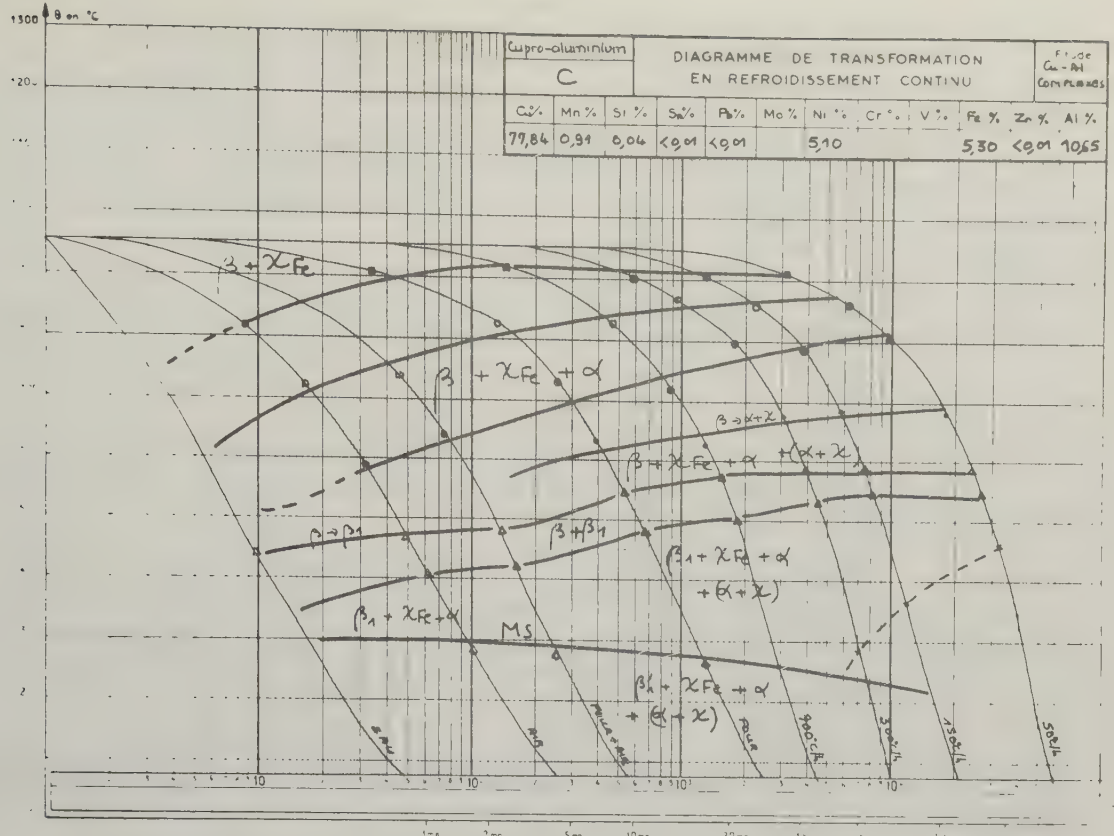


Figure 35

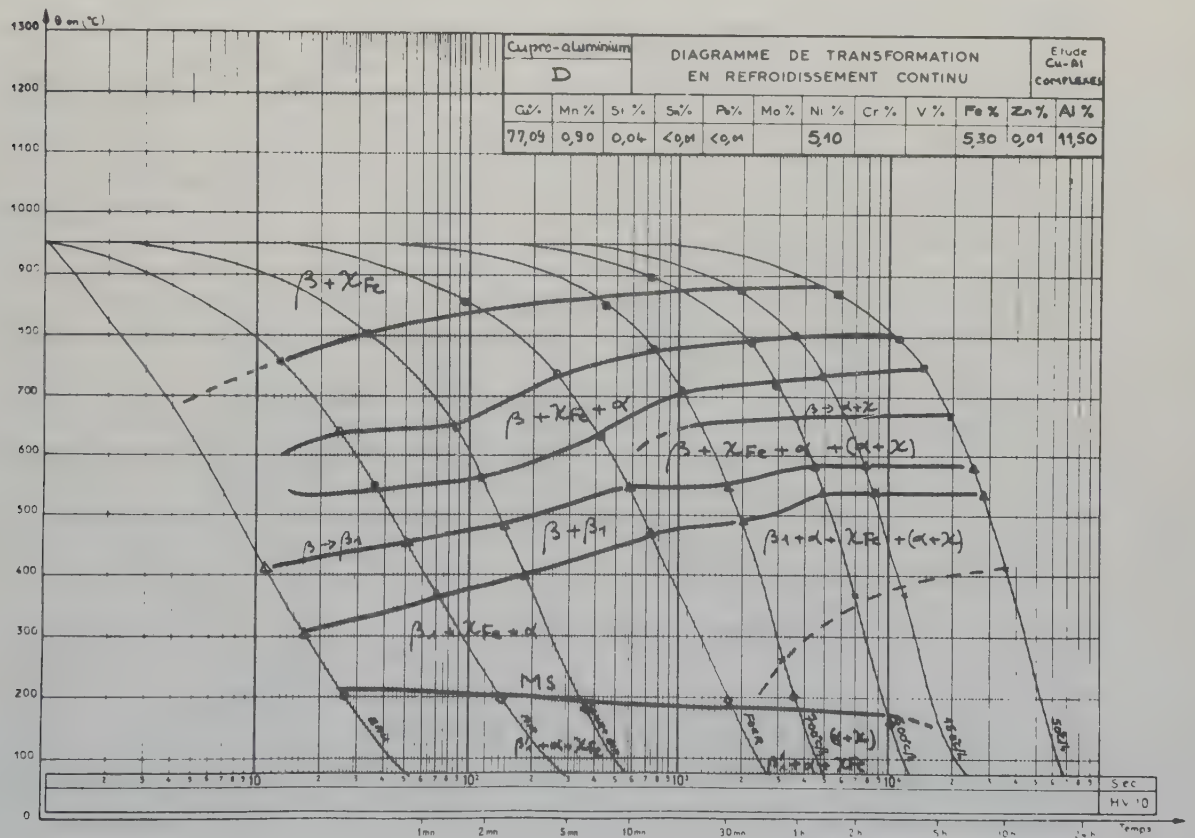


Figure 36



Par ailleurs, pour cet alliage 4, la transformation eutectoïde est repoussée vers les vitesses faibles de refroidissement et vers les basses températures comme pour les alliages 1 et N1, l'eutectoïde ayant d'ailleurs une morphologie très semblable à celle des alliages binaires Mi 36. A fort grossissement, on remarque le liseré classique de phase  $\gamma_2$  (ici  $\gamma_2$  Ni Fe) entourant les plages d'eutectoïde formé Mi 37.

Au contraire, pour l'alliage 6, d'une part, la transformation eutectoïde, ici  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$  commence vers 700 °C Mi 38, on retrouve sur cette dernière micrographie, la morphologie classique de la décomposition eutectoïde des alliages riches en fer et nickel.

La différence importante dans la cinétique (température et vitesse de transformation) et dans la morphologie de l'eutectoïde confirment que les diagrammes correspondants sont très différents.

REMARQUE - Pour l'alliage 4, nous avons tracé une courbe en pointillé qui correspondrait, d'après les observations micrographiques à la formation d'un liseré de phase Ni Al semblable à celui observé dans les alliages ternaires au nickel Mi 39.

### 3,4 - Essais de dureté dans les alliages ternaires et complexes -

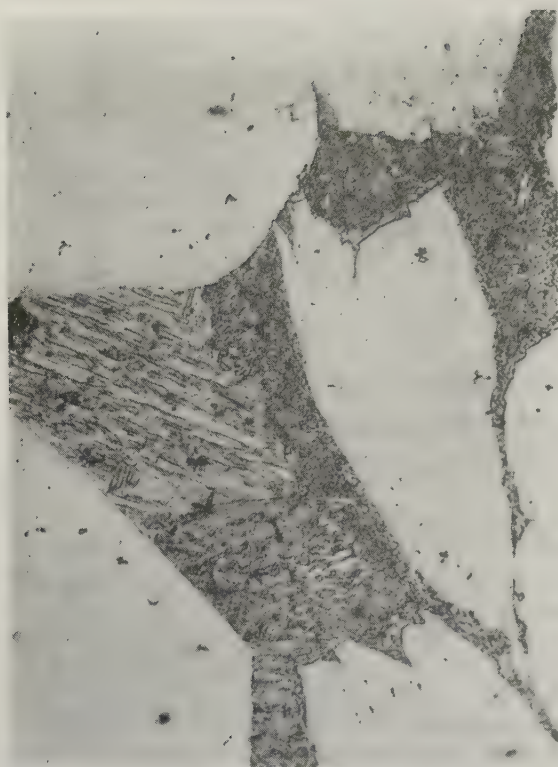
Nous avons mesuré la dureté, d'une part, de chaque éprouvette de dilatométrie pour tous les alliages, d'autre part, de chaque échantillon trempé au cours des cycles de refroidissement continu, soit à 150 et 550 °C/h, dans tous les cas sous 20 daN.

#### 3,41 - Dilatométrie -

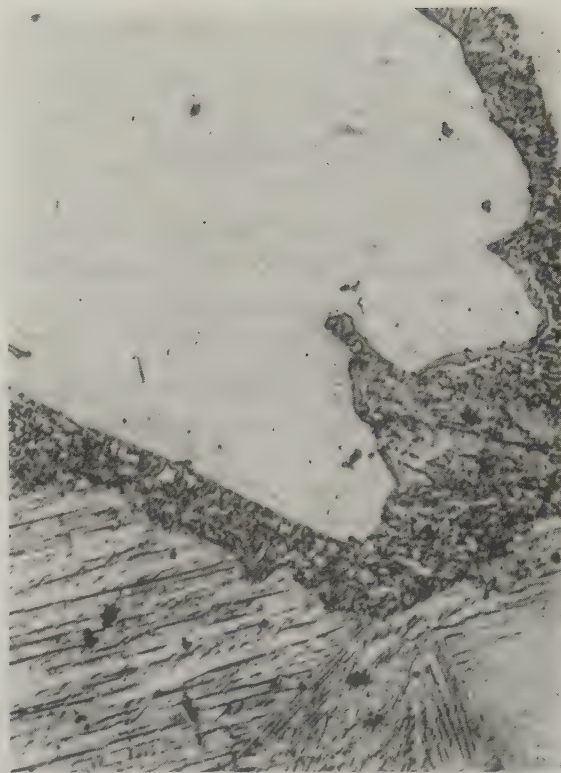
Le tableau 6 p. 77 présente les résultats des mesures de dureté dans les éprouvettes de dilatométrie.

De la lecture de ce tableau, il ressort que les variations importantes de dureté sont surtout obtenues dans les alliages complexes par rapport aux alliages binaires et ternaires.

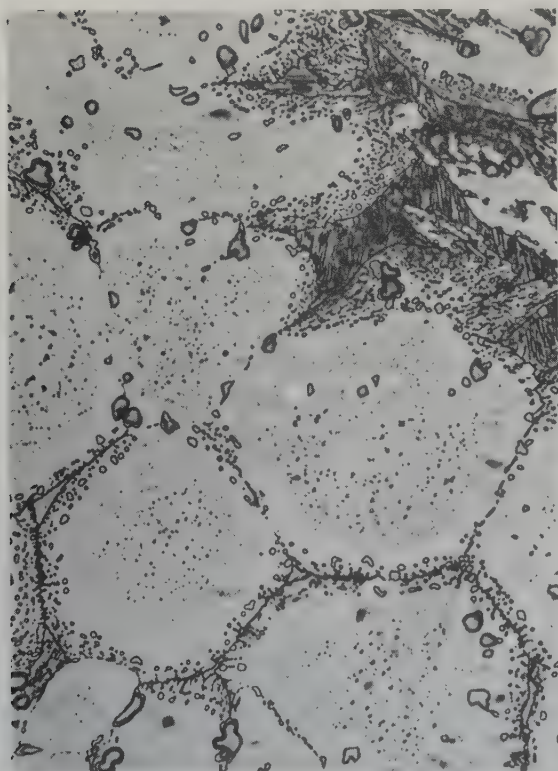
Les chûtes brutales de dureté correspondent souvent à des transformations eutectoïdes du type  $\alpha - \gamma_2$  ou  $\alpha - \chi$  et aussi à la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  pro-eutectoïde.



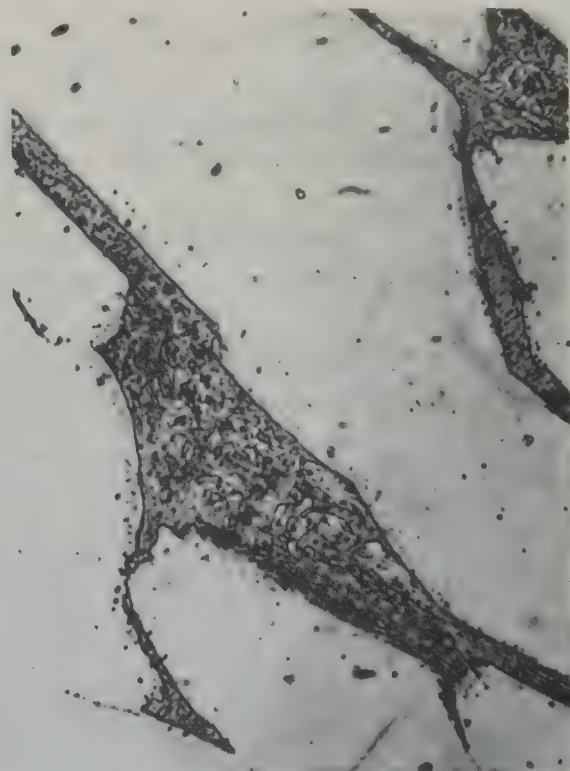
Mi 36 Refroidissement  $150^{\circ}\text{C/h}$  X400  
trempe à  $500^{\circ}\text{C}$   
début de la transformation eutectoïde



Mi 37 - Refroidissement  $150^{\circ}\text{C/h}$  X1000  
trempe à  $500^{\circ}\text{C}$



Mi 38 - Alliage 6 - Refroidissement  $700^{\circ}\text{C/h}$  X400  
Alliage 4 - Al 10 % - Cu 87,2 Fe 1,33 - Ni 1,04 % Mn 0,03  
Alliage 6 - Al 9,50 % - Cu 82,90 - Fe 4,35 - Ni 3,05 % - Mn 0,03



Mi 39 - Refroidissement  $700^{\circ}\text{C/h}$  - Alliage 4 X1000

| Repeires<br>Refr d't           | U A9 | 1  | 2   | 3   | 1 N | 2 N | 3 N | 4 M | 6 M | A   | B   | C   | D   | 4   | 6   | 53 H |
|--------------------------------|------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Trempe<br>Eau                  | 90   | 80 | 111 | 116 | 113 | 116 | 143 | 100 | 174 | 151 | 250 | 250 | 317 | 142 | 155 | 245  |
| Refr <sup>dt</sup><br>air      | 100  | 79 | 119 | 113 | 108 | 115 | 135 | 78  | 105 | 164 | 191 | 257 | 271 | 128 | 139 | 176  |
| Refr <sup>dt</sup><br>four+air | 90   | 69 | 94  | 110 | 96  | 92  | 113 | 67  | 93  | 147 | 196 | 228 | 257 | 113 | 146 | 181  |
| Refr <sup>dt</sup><br>four     | 79   | 71 | 109 | 123 | 86  | 77  | 96  | 65  | 104 | 120 | 196 | 215 | 232 | 106 | 137 | 160  |
| Refr <sup>dt</sup><br>700°C/h  | 84   | 77 | 96  | 106 | 88  | 74  | 110 | 61  | 110 | 110 | 125 | 203 | 217 | 85  | 115 | 143  |
| Refr <sup>dt</sup><br>300°C/h  | 85   | 85 | 92  | 108 | 69  | 60  | 88  | 57  | 99  | 127 | 132 | 168 | 196 | 100 | 102 | 150  |
| Refr <sup>dt</sup><br>150°C/h  | 94   | 79 | 98  | 120 | 87  | 55  | 84  | 63  | 102 | 123 | 90  | 160 | 187 | 92  | 116 | 140  |
| Refr <sup>dt</sup><br>50°C/h   | 79   | 71 | 96  | 115 | 79  | 62  | 82  | 58  | 98  | 114 | 82  | 161 | 168 | 94  | 112 | 135  |

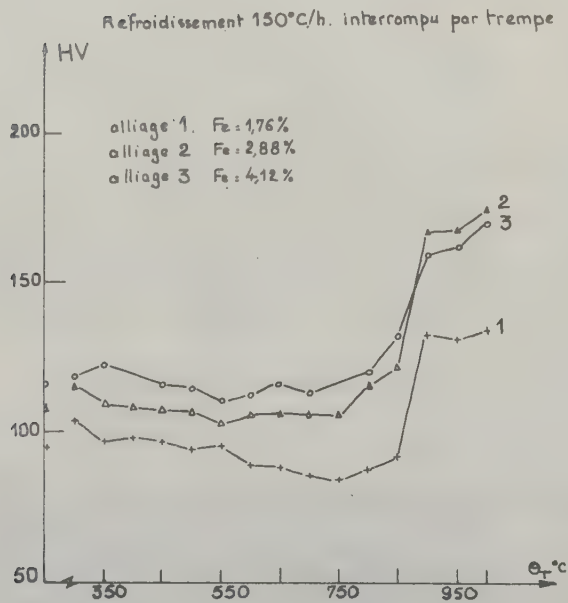
Tableau 6

### 3,42 - Cycles de refroidissement continu -

Les courbes suivantes  $HV = f(\theta)$ ,  $\theta$  étant la température correspondant aux différentes trempes au cours du cycle de refroidissement, illustrent les variations de dureté relatives aux diverses cinétiques de transformation au refroidissement.

Les variations de dureté pour une même température entre le cycle de 550 et de 150° C/h étant très faibles, nous n'indiquerons que les résultats relatifs à 150° C/h.

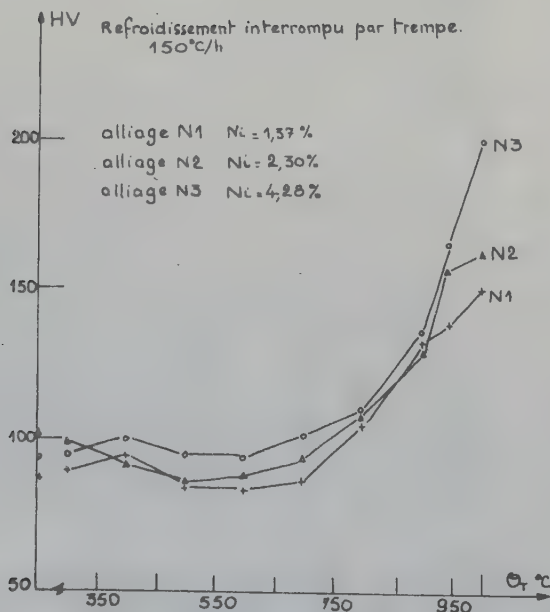
#### 3,421 - Influence du fer ( figure 39 ) -



Dans les alliages ternaires, le fer accroît la dureté des phases respectives, surtout à partir de 2,88 % , car, à partir de cette valeur, les duretés maximales se stabilisent.

Par ailleurs, la stabilisation des duretés vers les basses températures est d'autant plus retardée que la teneur en fer augmente.

Figure 39 -



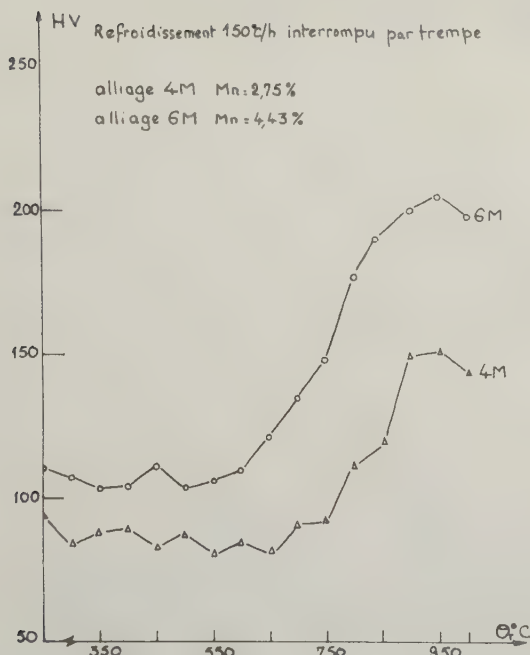
#### 3,422 - Influence du nickel ( figure 40 ) -

Le nickel accroît systématiquement la dureté, surtout après trempe à 1000° C, car cette augmentation est très faible par la suite.

Par ailleurs, il n'y a pas de décalage apparent dans les chûtes respectives de dureté.

Figure 40 -

### 3,423 - Influence du manganèse ( figure 41) -

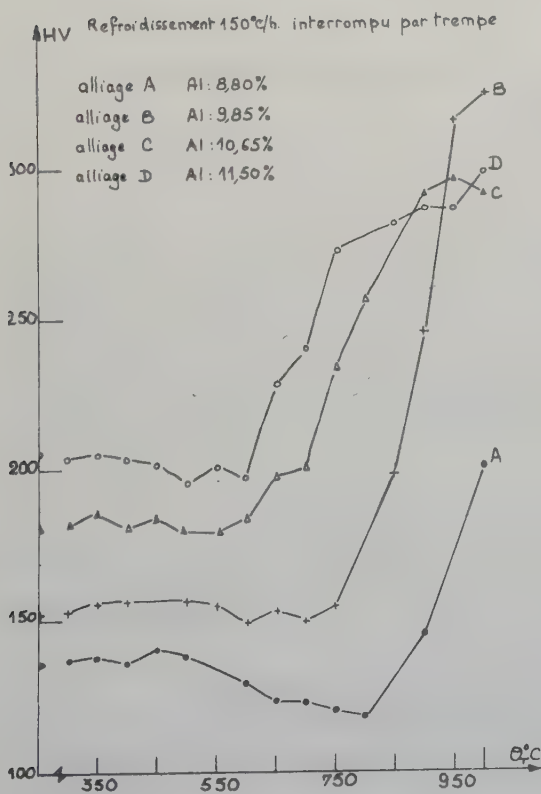


L'influence du manganèse dans les alliages ternaires est très caractéristique.

D'une part, la différence de dureté, lorsqu'on passe de 2,75 à 4,43 % de manganèse, est importante, les températures pour lesquelles la dureté se stabilise sont assez décalées. Ceci s'explique parfaitement par le rôle hétérogène du manganèse qui retarde la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ .

Figure 41 -

### 3,424 - Influence de l'aluminium ( figure 42) -



L'influence de l'aluminium est parfaitement illustrée par les courbes de la figure 42 des alliages complexes A B C D, dont les duretés, surtout à l'équilibre, sont d'autant plus élevées que la teneur en aluminium est grande.

Par ailleurs, on peut remarquer que les duretés se stabilisent d'autant plus rapidement que la teneur en aluminium est plus faible. Ceci correspondrait surtout aux températures de début de transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \chi$ .

Figure 42 -



## Chapitre 4

### DISCUSSION - INTERPRETATION

---

Il ressort des différents résultats trouvés que les transformations de phases dans les cupro-aluminiums sont d'autant plus complexes que les éléments d'addition sont en teneurs plus élevées. En effet, séparément, le fer, le nickel, et le manganèse perturbent le processus classique de transformation rencontré dans les alliages binaires, et lorsque ces éléments existent conjointement, il est très difficile d'essayer de comparer les transformations à celles rencontrées dans les alliages binaires.

Il semble intéressant de revenir sur certains aspects de l'influence du fer et du nickel avant de considérer d'une manière plus générale les problèmes de cinétique afférents à ces alliages.

#### 4,1 - Influence du fer et du nickel -

##### 4,11 - Influence du fer -

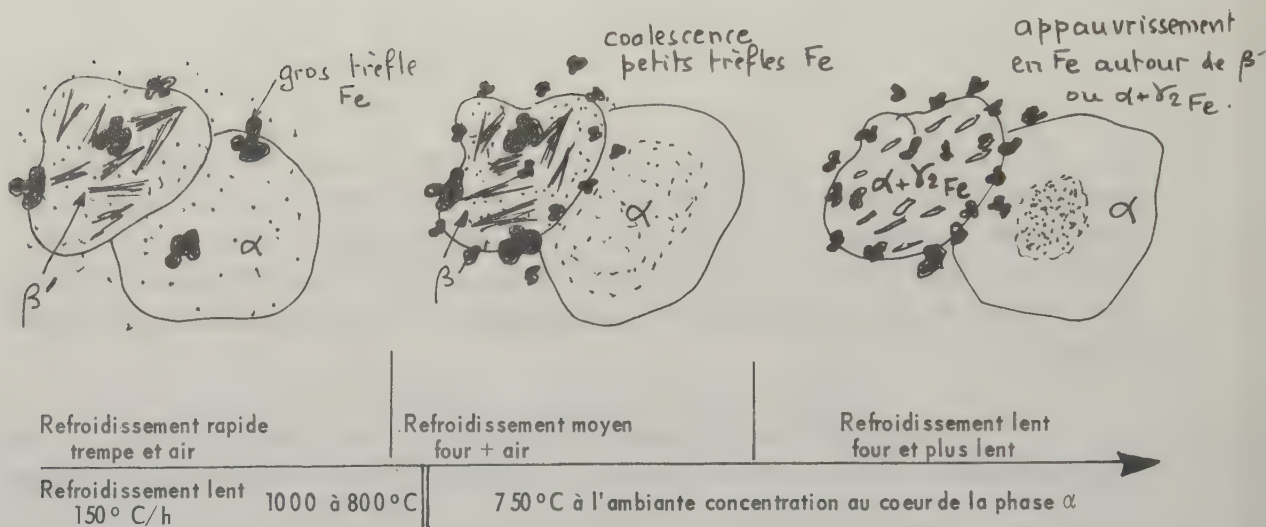
Des mesures à la microsonde de Castaing, Arnaud et Paton ( 45) ont montré que la teneur en fer de la phase  $\alpha$  était deux fois plus grande que celle de la phase  $\beta$  transformée en eutectoïde. Nos différents essais ( chapitre 3, paragraphe 3,21) confirment ces résultats. En effet, nous avons pu observer la variation de précipitation préférentielle selon la vitesse de refroidissement. Pour les vitesses rapides de refroidissement, les précipités au fer ( fins globules) se forment en majorité dans la phase  $\beta$  et à proximité de  $\beta$ , laissant le coeur des zones de phase  $\alpha$  libre de toute précipitation.

La précipitation et la localisation du fer dans ces alliages sont donc très étroitement liées à la vitesse de refroidissement qui ainsi régit particulièrement la diffusion du fer dans les différentes phases.

En effet, au début de la transformation de l'alliage dans le domaine F e p de température des diagrammes TTT vers 800° C, la précipitation de fer se trouve être relativement homogène dans toute la structure ( Mi 11).

Aux basses températures, les zones claires exemptes de précipitations autour des plages de phase  $\beta$  et d'eutectoïde dans les alliages refroidis lentement, peuvent s'expliquer, du fait que les plus petits globules ont eu le temps, ( compte tenu de la vitesse de refroidissement) d'être absorbés par les petits trèfles existants autour de  $\beta$ , ou de coalescer entre eux et avec ces petits trèfles( voir micrographies 9 - 10 - 12 p. 51 - 53) .

Le schéma ci-dessous résume les modes de précipitations du fer



On ne peut négliger par ailleurs dans ces problèmes d'évolution des précipités au fer, l'évolution de la phase  $\alpha$ , dont le gradient de concentration en aluminium intervient certainement dans ces phénomènes ( cf les essais de microduretés dans l'alliage binaire U-A 10 chapitre 3, paragraphe 3,113 tableau 5,page 47).

#### 4,12 - Influence du nickel -

Le nickel semble être l'élément le plus actif dans la cinétique des transformations :

- d'une part, il modifie particulièrement la morphologie de la transformation eutectoïde, qui présente deux aspects, ceux-ci étant distincts par ailleurs de celui de l'eutectoïde des alliages binaires,
- d'autre part, il modifie les températures et les vitesses de la transformation eutectoïde.

En effet, si on se reporte au chapitre 3 paragraphe 3,22 page 54, on remarque dans les hautes températures de 750 à 800 °C deux modes de décomposition de la phase  $\beta$  ( $\beta \rightarrow Ni Al$ ),

- pour les alliages à faible teneur en nickel, un liseré de très fins globules ( Mi 14),
- pour les alliages à forte teneur, un liseré épais et continu ( Mi 16).

C'est d'ailleurs ce mode de première décomposition de la phase  $\beta$  qui conduit à la morphologie différente de l'eutectoïde pour les alliages transformés.

Ces observations sont à relier d'une part naturellement à la concentration en nickel de l'alliage, mais aussi, d'autre part, au fait que plus la teneur en nickel est élevée, plus la diffusion de celui-ci dans  $\beta$  est grande. On sait en effet (45) que les plages de phase  $\beta$  ou d'eutectoïde sont deux fois plus riches en nickel que la phase  $\alpha$ .

La diffusion augmentant vers la frontière  $\beta/\alpha$  (liseré) d'autant plus que l'alliage est riche en nickel, expliquerait les modifications de température de début de transformation eutectoïde. En effet, lorsque la teneur en nickel augmente (le seuil critique de cette teneur en nickel est certainement compris entre 2 et 4 %) la concentration est tellement importante en bordure de la phase  $\beta$  dans le liseré, qu'il est possible que les plages de phase  $\beta$  soient très appauvries en nickel, la transformation eutectoïde peut alors commencer à des températures proches de celles existant dans les alliages binaires.

Remarquons enfin que le gradient de composition en nickel dépend étroitement de la vitesse de refroidissement, car l'alliage N 3 à 4,28 % de nickel refroidi à l'air, présente en bordure de la phase martensitique à l'ambiante un liseré fin globulaire (Mi 14 Chapitre 3, p.57) au lieu d'un liseré continu, obtenu aux vitesses plus faibles de refroidissement. Par ailleurs, lors d'un refroidissement lent à 150° C/h, le liseré fin et continu ne se forme qu'à partir de 800° C; de 1000 à 800° C, le liseré se présentant sous forme fine globulaire. Ceci confirme l'importance de la vitesse de refroidissement autrement dit du temps dans ce processus de diffusion.

Le schéma ci-dessous résume les conditions de formation du liseré.

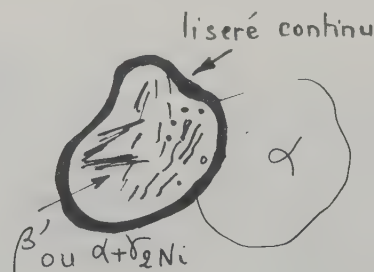
Diffusion faible



Refroidissement rapide Ni = 1 à 4 %

Refroidissement lent Ni < 2 à 3 %

Diffusion importante



Refroidissement lent

Ni > 3 %

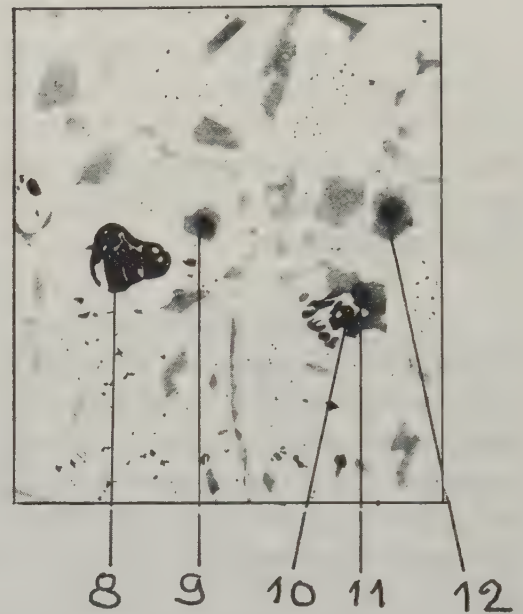
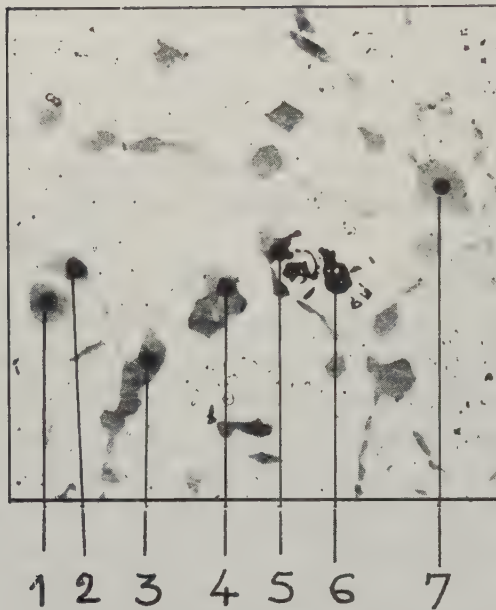
Les résultats des analyses à la microsonde de Castaing sur quelques alliages illustrent et confirment ces commentaires.

Les planches 1, 2 et 3 présentent quelques résultats d'analyse sur des alliages complexe et ternaire refroidis très lentement.

4,2 - Analyse des phases à la microsonde -

PLANCHE I -

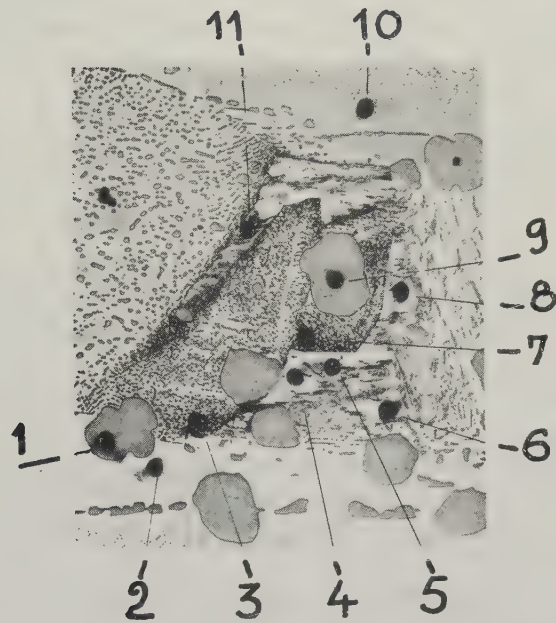
ALLIAGE C - REFROIDISSEMENT 15° C/h - ANALYSE A LA MICROSONDE -



| Phases   | $\alpha$ |       | $\alpha + \chi$ |       |       | phase $\chi$ |       |       |      | $\chi$ Fe |      |
|----------|----------|-------|-----------------|-------|-------|--------------|-------|-------|------|-----------|------|
| Elément  | 2        | 10    | 3               | 7     | 11    | 4            | 5     | 6     | 8    | 1         | 9    |
| Al       | 7,8      | 7,3   | 12,3            | 11,1  | 12,8  | 17,0         | 14,7  | 15,7  | 15,8 | 13,9      | 17,0 |
| Cu       | 91,7     | 91,2  | 81,5            | 85,5  | 80,3  | 78,7         | 78,7  | 79,3  | 78,8 | 12,7      | 9,4  |
| Fe       | 1,4      | 2     | 2,5             | 2,1   | 1,2   | 1,2          | 1,0   | 0,9   | 1,1  | 57,4      | 59,8 |
| Ni       | 2,2      | 2,7   | 7,3             | 5,8   | 5,9   | 5,9          | 6,3   | 6,3   | 6,2  | 12,3      | 11,2 |
| $\Sigma$ | 103,1    | 103,2 | 103,6           | 104,5 | 100,3 | 102,8        | 102,7 | 102,2 | 102  | 101,3     | 97,4 |

PLANCHE 2 -

ALLIAGE A - REFROIDISSEMENT 15° C/h - ANALYSE A LA MICROSONDE -



| Repère | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Alu    | 18 | 20 | 19 | 19 | 18 | 10 | 18 | 8  | 19 | 13 | 19 | 20 |
| Cuivre | 20 | 20 | 15 | 19 | 13 | 13 | 24 | 19 | 17 | 8  | 15 | 20 |
| Fer    | 32 | 26 | 36 | 43 | 41 | 69 | 26 | 67 | 36 | 67 | 41 | 32 |
| Nickel | 29 | 34 | 30 | 26 | 23 | 8  | 32 | 6  | 27 | 12 | 23 | 28 |

**PLANCHE 3 -**

**ALLIAGE Cu 86,69 % - Al 9,71 % - Ni 3,56 % recuit 1020°C - 20 minutes  
refroidissement 30°C/h**

**Dosage du nickel à la microsonde -**

|                  | Al     | Ni   | Cu       | Somme          |
|------------------|--------|------|----------|----------------|
| Sol-Sol $\alpha$ | 7,30   | 2,4  | 89,7     | 99,4           |
| «                | 6,30   | 2,2  | non dosé |                |
| $\gamma_2$       | 14,80  | 7,8  | 73,4     | 96,0           |
| «                | 14,40  | 7,4  | 74,9     | 96,7           |
| «                | 15,00  | 7,2  | 76,      | 98,2           |
| «                | 14,3   | 6,6  | 75,7     | 96,6           |
| Liseré           | 22,1   | 42,0 | 36,9     | par différence |
| «                | 22,1   | 29,4 | 48,5     | «              |
| «                | 21,1   | 21,4 | 58,5     | «              |
| «                | 22,3   | 31,5 | 46,2     | «              |
| «                | 19,2   | 32,7 | 48,1     | «              |
| «                | *25,00 | 34,7 | 41,5     | 101,2          |
| «                | *22,30 | 31,7 | 48       | 101,3          |
| «                | 21,50  | 25,  | 53       | par différence |
| «                | 20,30  | 22,6 | 57,1     | «              |

P.S. Les deux valeurs marquées d'un astérisque\* ont été obtenues sur une partie plus large d'où la sonde ne pouvait déborder.

On remarque d'après ces analyses les concentrations importantes en fer, nickel, mais aussi aluminium des gros globules de phase  $\chi$  Fe.

Cette concentration importante en aluminium peut expliquer en partie le fait que les premiers îlots de phase  $\alpha$  formée dans les alliages complexes chargés en aluminium ont un globule ou un trèfle de phase  $\chi$  Fe en leur centre ( Mi 23).

En effet, la formation de ces plages de phase  $\chi$  Fe existant donc lors du chauffage, entraîne un appauvrissement des zones adjacentes en aluminium, et lors du refroidissement, ces particules de phase  $\chi$  Fe servent de germes premiers pour la formation de la phase  $\alpha$ .

On relève aussi dans ces analyses, la faible teneur en fer des zones proches des plages de phases transformées, en l'occurrence  $\alpha + \chi$  ( repères 2 et 10 de la planche 1), confirmant le gradient de concentration en fer des plages de phase  $\alpha$ .

On retrouve aussi des zones exemptes de précipitation, autour de certains gros trèfles de phase  $\chi$  Fe dans les alliages complexes refroidis lentement.



appauvrissement des précipités au fer autour des globules de phase  $\chi$  Fe ( Mi 24)

On peut encore penser dans ce cas que les gros trèfles ont absorbé les petits globules adjacents.

L'analyse d'un alliage à 3,56 % de nickel refroidi très lentement ( planche 3) met en relief les teneurs très élevées en nickel du liseré ( 30 à 35 % pour un alliage qui contient 3,5 % de cet élément). Cette richesse en nickel du liseré confirme le gradient important de concentration dans les plages transformées au cours du refroidissement.

#### 4,3 - Alliages complexes -

Une observation s'impose à propos des alliages complexes du type A - B - C - D - 4 - 6 - 53 H : il est difficile d'essayer d'établir une relation ou un rapport quelconque entre les diagrammes d'équilibre existants ( chapitre 1, figures 4 et 5) et nos résultats, en particulier des diagrammes TTT et surtout des essais micrographiques tous les 50°C lors du cycle de refroidissement interrompu.

Le rapprochement des phénomènes observés avec ceux des alliages binaires est très aléatoire, à la limite nous serions en présence de deux familles d'alliages différents. Seule une transformation conserve un point commun à tous les alliages binaires, ternaires et complexes, c'est la transformation ordre-désordre  $\beta \rightarrow \beta_1$ .

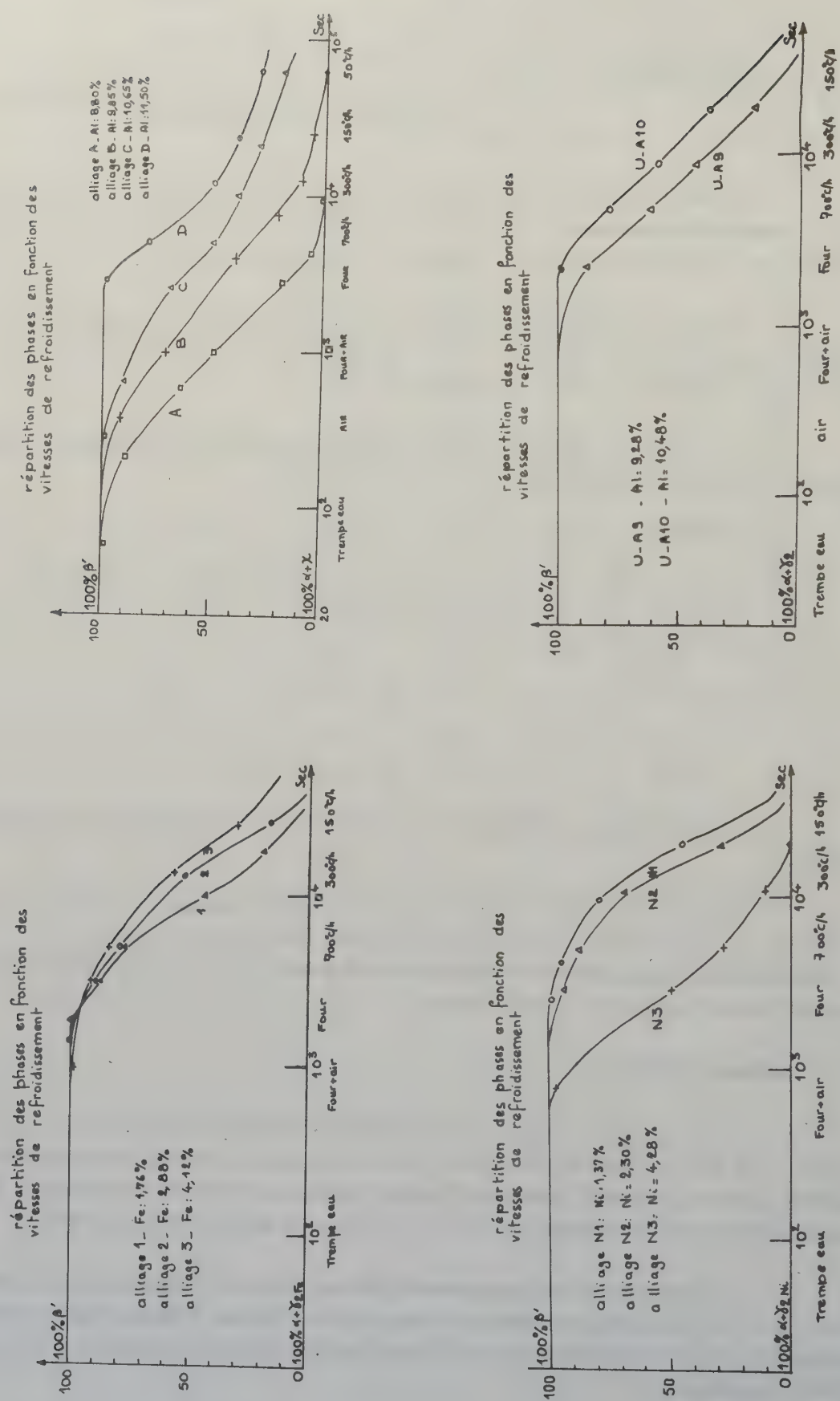


Figure 44

#### 4,4 - Quantité de phase transformée et vitesse de refroidissement -

La figure 44 a - b - c - d résume pour les alliages considérés au cours de cette étude, l'influence des vitesses de refroidissement sur les quantités de phases transformées.

Les courbes : quantité de phase transformée  $f(\log t)$  présentent dans l'ensemble la même allure, que l'on peut comparer aux courbes sigmoïdales rattachées aux phénomènes de germination et croissance, avec une transformation lente au départ, s'accéléralant ensuite, et lente de nouveau à la fin, particulièrement ici pour les alliages complexes.

En effet, dans les alliages complexes, la transformation est d'autant plus ralentie dans sa phase finale que la teneur en aluminium est élevée et les courbes des alliages C et D sont d'ailleurs très amorties.

Par rapport aux alliages binaires comme courbes de référence, on remarque qu'une forte teneur en nickel dans les alliages ternaires, accélère notablement la transformation.

Il en est de même pour les alliages complexes, et l'on peut attribuer au nickel, l'effet de catalyseur de transformation, car le fer pour sa part dans les alliages ternaires, ne semble pas modifier le processus de transformation, sinon de repousser (pour l'alliage à 4,12 % de fer) le début et la fin de la transformation eutectoïde vers les vitesses faibles de refroidissement.

#### 4,5 - La cinétique des transformations de phases dans les cupro-aluminiums -

Les alliages binaires, ternaires et complexes, sont constitués d'un mélange de phases et une réaction dans ces alliages se produit comme nous l'avons vu par la croissance d'une ou plusieurs phases aux dépens des autres.

En général, chaque phase se présente comme un ensemble de petits domaines dispersés et une transformation implique la formation de nouveaux domaines par germination et la progression des frontières d'une phase est la croissance. La vitesse d'une telle transformation dépend à la fois de la vitesse de germination, de la vitesse de croissance des domaines isolés et des effets de l'influence mutuelle entre les domaines voisins.

La manière la plus simple d'aborder ces problèmes et ces lois cinétiques des systèmes hétérogènes est de considérer le cas d'une réaction isotherme.

La formule généralement admise du processus de germination et croissance est de la forme :

$$\xi = 1 - \exp(-K t^n)$$

où  $\xi$  est la fraction de phase transformée, l'exposant  $n$  et la constante  $K$  sont en général, des paramètres qui assurent une description précise de la cinétique de la réaction isotherme.

L'équation  $\xi = 1 - \exp(-K t^n)$  est une forme généralisée d'une équation particulière pour laquelle  $n = 4$ , calculée par Johnson et Mehl (51) pour le cas de la formation de la perlite à partir de l'austénite.

Dans le cas d'une croissance à deux dimensions, ou une dimension, les valeurs de  $n$  seraient :

$$2 \leq n \leq 3 \quad 1 \leq n \leq 2$$

Cette équation signifie en fait que la vitesse de croissance est proportionnelle à la fraction de phase non transformée, en effet, l'équation de départ est :

$$\frac{d\xi}{dt} = K t^{n-1} (1 - \xi)$$

$\frac{d\xi}{dt}$  représentant la vitesse de croissance.

Pour Austin et Rickett ( 52) la vitesse de croissance est proportionnelle au carré de la fraction de phase non transformée  $(1 - \xi)^2$  au lieu de  $(1 - \xi)$

$$\frac{d\xi}{dt} = (1 - \xi)^2 K t^{n-1}$$

équation, qui, en supposant  $k$  et  $n$  constants, donne

$$\frac{\xi}{1 - \xi} = k t^n$$

C'est cette équation qui a été utilisée par Austin et Rickett pour étudier la cinétique de décomposition de l'austenite, en particulier la transformation austenite  $\rightarrow$  ferrite pro-eutectoïde.

A partir des courbes isothermes d'acier hypoeutectoïde, ces auteurs déterminaient les courbes  $\frac{\xi}{1 - \xi} = f(\log t)$  et à partir de ces dernières, en déduisaient une valeur de  $n$  de 2 environ.

La précipitation de phase pro-eutectoïde dans les alliages cuivre-aluminium est analogue à la formation de la ferrite dans les aciers et Haynes ( 53) a essayé d'appliquer l'équation d'Austin et Rickett à un alliage Cu-Al à 12,2 % d'aluminium ( figure 45) .

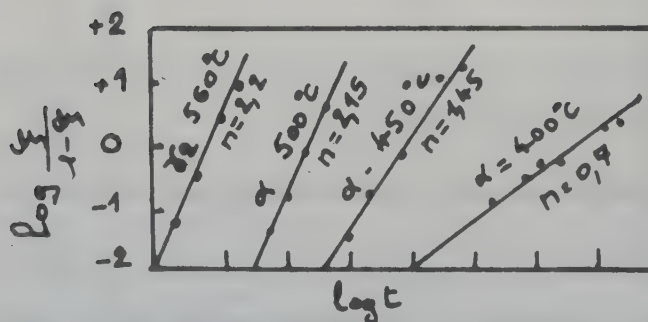


Figure 45 - Alliage 12,2 % Al d'après Haynes -

aux joints des grains - et sous forme lenticulaire dans les grains.

Comme le montre cette figure, les points sont tous alignés et vérifient l'équation d'Austin et Rickett, et, par là, le processus de germination et croissance de l'alliage.

Haynes associe la variation de  $n$  avec la température, au fait que la phase  $\alpha$  précipite sous deux aspects:

Les facteurs contribuant à la germination sont les sites préférentiels et les interfaces

diverses des phases.

Dans les cupro-aluminiums binaires, les joints de grain, lorsque l'alliage est homogène en phase  $\beta$  servent de sites préférentiels, puis l'interface  $\alpha/\beta$  contribue au processus de germination et croissance. En fait, le comportement de l'alliage aux premiers instants de la transformation, dépend d'une manière complexe, outre l'effet du joint de grain et de l'interface  $\alpha/\beta$ , du nombre de sites préférentiels provoqués par les interfaces diverses des énergies de ces interfaces et aussi des divers éléments entrant dans l'alliage lors de la coulée même en faibles proportions, et les impuretés.

Dans les alliages ternaires et complexes, le problème de germination et croissance est d'autant lié à de nombreux phénomènes, car, outre les sites classiques de germination, les interfaces sont très nombreuses et variées, ne serait-ce que celles créées par les phases intermédiaires provoquées par les éléments d'addition.

Compte tenu de ces phénomènes qui interfèrent, il serait hasardeux d'étendre la théorie des cinétiques de germination et croissance aux traitements anisothermes des cupro-aluminiums et en particulier des alliages complexes.

Nous pouvons toutefois remarquer qu'indubitablement d'après les diverses observations au cours de cette étude, les processus de germination et croissance et de transformations de phases en général sont étroitement liés aux hétérogénéités de concentration existant dans ces alliages, que ce soit en aluminium ou en élément d'addition comme le fer et le nickel.





## Chapitre 5

### APPLICATIONS

---

#### 5,1 - Influence des structures sur la tenue à la corrosion -

Le but des essais de corrosion était de vérifier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la tenue à la corrosion de quelques alliages caractéristiques parmi les alliages étudiés, et, d'une manière générale, l'influence de la structure de ceux-ci en complétant la gamme de cette dernière par des traitements de revenus.

Nous avons choisi comme vitesse de refroidissement correspondant aux structures les plus caractéristiques :

- la trempe à l'eau conduisant à une structure martensitique ou déphasée  $\alpha - \beta'$
- le refroidissement air : structure  $\alpha - \beta'$  - phase métastable
- le refroidissement à 300 ° C/h : structure  $\alpha$  - eutectoïde - phase métastable
- le refroidissement à 50 ° C/h : structure  $\alpha$  - eutectoïde
- la trempe à l'eau plus revenu à 400 ° C pendant deux heures
- le refroidissement air plus revenu à 400 ° C pendant deux heures
- le refroidissement 300 ° C/h plus revenu 400 ° C pendant deux heures.

Par ailleurs, à partir de ces essais, nous avons l'intention de vérifier, comme semblent l'affirmer les chercheurs anglo-saxons, la vulnérabilité de l'eutectoïde dans les phénomènes de désaluminisation.

Nous avons pratiqué ces essais sur les alliages suivants :

- alliages A B C D 6 « complexes »
- alliages 3 - N3 - 4 M - 6 M « alliages ternaires »

REMARQUE : nous avons eu l'occasion en collaboration avec le C.T.I.F. de vérifier ( 21) la tenue à la corrosion, dans des conditions semblables à celles que nous allons présenter ici, de l'alliage binaire U-A9 . Cet alliage s'attaquait d'autant plus que la vitesse de refroidissement était lente, par ailleurs, après revenu à 500 ° C sur état trempé, l'alliage était exempt de toute désaluminisation.

### 5,11 - Méthode expérimentale -

Les éprouvettes de corrosion sont des petits barreaux cylindriques de 5 mm de diamètre et de 30 mm de long, usinés à partir de lingotins.

Les conditions d'usinage ( en ébauche et finition), vitesse, profondeur de passe, avance, sont rigoureusement identiques pour toutes les éprouvettes. L'état de surface final étant obtenu par polissage mécanique au papier abrasif 6.00.

Les éprouvettes sont immergées pendant 700 heures dans une solution de chlorure de sodium à 30 g par litre, maintenu à la température de 90° C.



Figure 46 - Vue partielle des essais de corrosion accélérée -

L'appareillage ( figure 46) comprend :

- 63 ballons de 5 litres - Une éprouvette est totalement immergée dans la solution, à raison d'une éprouvette par ballon,
- des bains de sable chaud dont la température est réglable à l'aide d'un thermostat,
- un système réfrigérant à boule, sur chaque ballon, limitant l'évaporation de la solution.

Les éprouvettes ont été pesées avant et après l'essai de corrosion afin de vérifier la perte de poids éventuelle.

Après essai, les éprouvettes sont examinées en surface, puis sur une section longitudinale, après polissage et attaque au nitrate d'argent en solution à 5 % dans l' eau.

Des observations complémentaires ont été effectuées microscopiquement après polissage à l'alumine et attaque chimique au perchlorure de fer en solution dans l'alcool.

### 5,12 - Résultats -

Les planches des pages suivantes illustrent l'état des éprouvettes au bout de 700 h. dans la solution de chlorure de sodium.

Ces éprouvettes apparaissent sous plusieurs aspects, elles sont :

- inaltérées,
- ou - noircies,
- ou - couvertes de rouille,
- ou - couvertes de pustules blanchâtres d'alumine au droit des points de corrosion .

L'aspect des éprouvettes est souvent en accord avec les résultats de perte de poids consignés dans le tableau 7 p. 99 .

Plusieurs remarques s'imposent à la lecture de ce tableau :

- 1°) En considérant la ligne correspondant au traitement de trempe à l'eau et la ligne correspondant au refroidissement de 50° C/h, on remarque qu'en général, la phase martensitique semble avoir une résistance à la corrosion inférieure à celle de l'eutectoïde . Les alliages ternaires au manganèse 4 M et 6 M sont à considérer à part, étant donné qu'à 50° C/h, ils présentent une structure globale  $\alpha$  - phase métastable.
- 2°) Le revenu de la structure trempe eau améliore notablement la résistance à la corrosion par rapport à la structure de trempe pure. Cette observation vaut surtout pour les alliages A - B - C - D - 6 ainsi que 4 M et 3 .

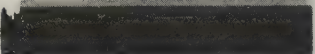
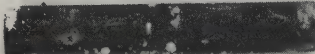
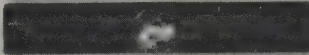
Par contre, le revenu effectué après un refroidissement à l'air ne semble pas apporter d'amélioration. Remarquons que les structures après refroidissement air, sont : phase  $\alpha$  - phase martensitique - phase métastable du type  $\beta_1$ , donc, dans l'ensemble une structure assez hétérogène.

REMARQUE - l'alliage 3 à 4, 12 % de fer est à considérer à part en raison du phénomène d'enrouillement qui le caractérise, mais, toutefois, après refroidissement à l'eau et à l'air et après les revenus correspondant à ces refroidissements, l'alliage est parfois désaluminisé surtout après revenu.

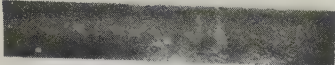
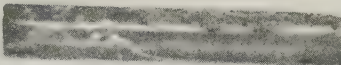
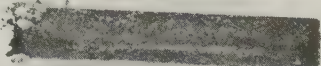
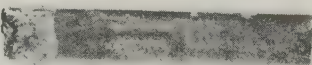
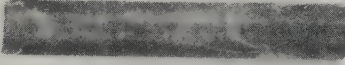
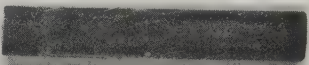
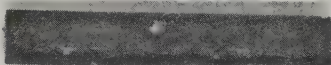
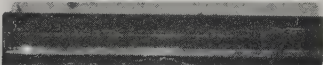
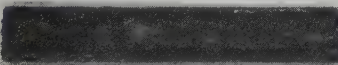
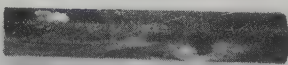
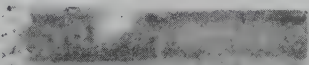
L'attaque chimique par la solution de nitrate d'argent met particulièrement en évidence les zones désaluminisées ( figure 47 p. 100 ) .

Par ailleurs, l'observation micrographique des différentes structures et particulièrement dans les alliages complexes, permet de se rendre compte de la réaction des différentes phases vis-à-vis de la corrosion.

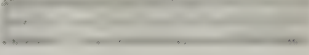
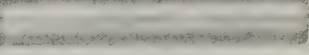
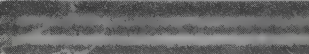
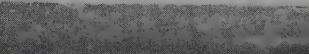
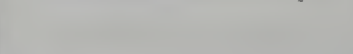
Corrosion accélérée d'alliages Cu-Al - Influence de la structure -

| <p>Alliage A - Al 8,80 %<br/>Fe 5,35 % - Ni 5,00 %<br/>Mn 0,93 % -</p>                                                                      | <p>Alliage B - Al 9,85 % -<br/>Fe 5,25 % - Ni 5,05 %<br/>Mn 0,93 %</p>                                                                      | <p>Alliage C - Al 10,65 %<br/>Fe 5,30 % Ni 5,10 %<br/>Mn 0,91 %</p>                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p> | <br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p> | <br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p> |
| <br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C</p>      | <br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C</p>      | <br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C</p>      |
| <br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>             | <br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>              | <br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>              |
| <br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                       | <br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                       | <br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                       |
| <br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                      | <br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                      | <br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                      |
| <br><p>Refroidissement air</p>                           | <br><p>Refroidissement air</p>                           | <br><p>Refroidissement air</p>                           |
| <br><p>Trempe eau</p>                                    | <br><p>Trempe eau</p>                                    | <br><p>Trempe eau</p>                                    |

Corrosion accélérée d'alliages Cu - Al - Influence de la structure

| <p>Alliage D - Al 11,50 %<br/>Fe 5,30 % - Ni 5,10 %<br/>Mn 0,90 %</p>                                                                                                    | <p>Alliage 4 M - Al 9 %<br/>Fe 0,40 % - Ni &lt; 0,015 %<br/>Mn 2,75 %</p>                                                                   | <p>Alliage 6 M - Al 9 % -<br/>Fe 0,94 - Ni &lt; 0,015<br/>Mn 4,43 %</p>                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p>                              | <br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p> | <br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p> |
| <br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C<br/>voir trempe eau en bas de page</p> | <br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C</p>      | <br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C</p>      |
| <br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                                                      | <br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                        | <br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                        |
| <br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                                                    | <br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                      | <br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                      |
| <br><p>Refroidissement air</p>                                                         | <br><p>Refroidissement air</p>                           | <br><p>Refroidissement air</p>                           |
| <br><p>Trempe eau</p>                                                                  | <br><p>Trempe eau</p>                                    |                                                                                                                                              |
| <br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>                                           | <br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>             | <br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>             |

Corrosion accélérée d'alliages Cu - Al - Influence de la structure -

| <p>Alliage 3 - Al 8,85 %<br/>Fe 4,12 % - Ni &lt; 0,015 -<br/>Mn 0,03</p>                                                                        | <p>Alliage N3 - Al 8,60 %<br/>Fe 0,40 % - Ni 4,28 %<br/>Mn 0,02 %</p>                                                                           | <p>Alliage 6 - Al 9,50 %<br/>Fe 4,35 % - Ni 3,05 %<br/>Mn 0,03 %</p>                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p> | <br><br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p> | <br><br><p>Refroidissement 300° C/h<br/>plus revenu 400° C</p> |
| <br><br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C</p>      | <br><br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C</p>      | <br><br><p>Refroidissement air<br/>plus revenu 400° C</p>      |
| <br><br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>              | <br><br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>              | <br><br><p>Trempe eau<br/>plus revenu 400° C</p>              |
| <br><br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                       | <br><br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                       | <br><br><p>Refroidissement 50° C/h</p>                       |
| <br><br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                      | <br><br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                      | <br><br><p>Refroidissement 300° C/h</p>                      |
| <br><br><p>Refroidissement air</p>                           | <br><br><p>Refroidissement air</p>                           | <br><br><p>Trempe eau</p>                                    |
| <p>Trempe eau</p>                                                                                                                               | <p>Trempe eau</p>                                                                                                                               | <p>Trempe eau</p>                                                                                                                                |

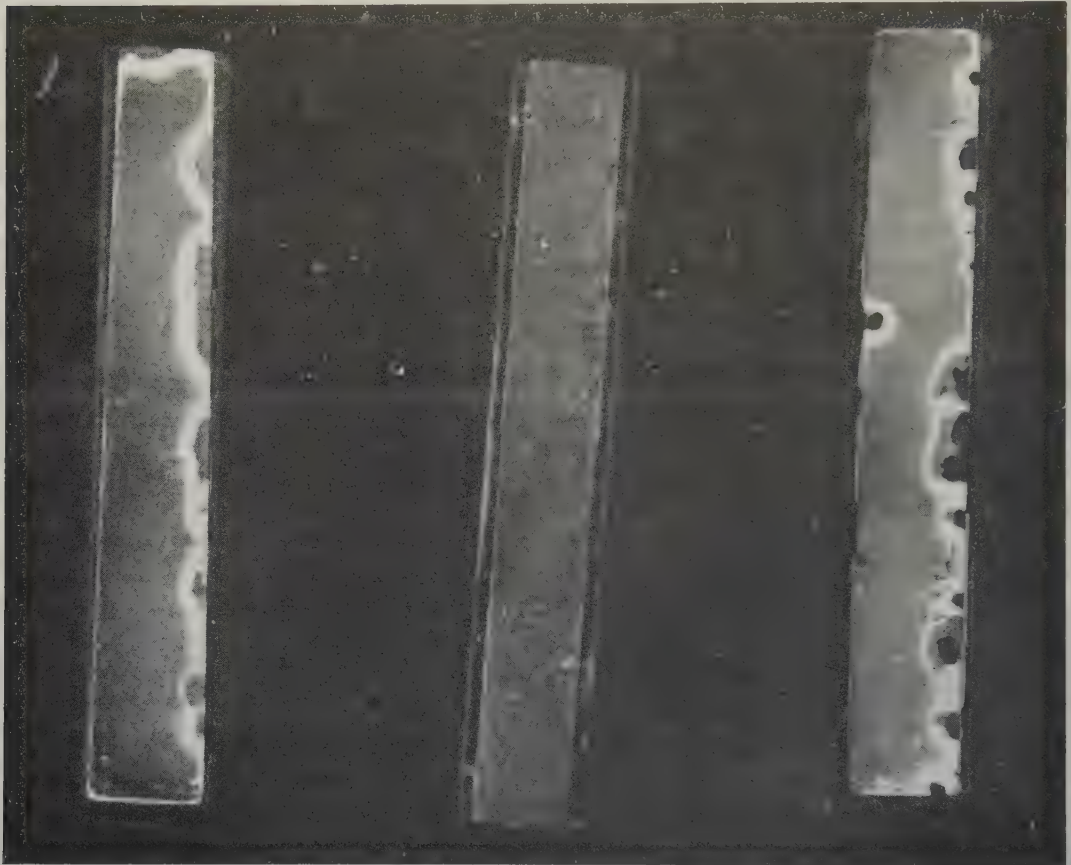
Eprouvettes de corrosion - pertes de poids en mg -

| Repères<br>Traitements                            | A   | B   | C    | D   | 4 M  | 6 M  | 3    | N 3 | 6    |
|---------------------------------------------------|-----|-----|------|-----|------|------|------|-----|------|
| Trempe eau                                        | 0,1 | 3,2 | 22,5 | 9,4 | 16,1 | 22,3 | 29,8 | 1,7 | 10,5 |
| Air                                               | 1,7 | 1,4 | 7,5  | 0,7 | 2    | 3,5  | 4,8  | 6,6 | 2,6  |
| 300° C/h                                          | 0,4 | 2,7 | 5    | 0,8 | 2,3  | 0,7  | 5,4  | 0,2 | 1,1  |
| 50° C/h                                           | 3   | 1,9 | 0,2  | 0,8 | 10,2 | 3,7  | 4,3  | 2   | 1,1  |
| Trempe eau<br>+ revenu 400°                       | 0,3 | 1,9 | 0,8  | 1,6 | 6,4  | 21,2 | 10,7 | 1,6 | 7,6  |
| Refroidiss <sup>†</sup><br>air + revenu<br>400° C | 2,8 | 2,2 | 1,2  | 1,6 | 2,8  | 8,9  | 8,6  | 1,5 | 9,5  |
| 300° C/h<br>+ revenu<br>400° C                    | 0,7 | 2,9 | 1,2  | 0,6 | 2,1  | 10   | 4,7  | 0,2 | 2    |

Prenons comme exemple l'alliage C ( Al 10,65 % , Fe 5,30 % , Ni 5,10 % , Mn 0,91 % )

Dans les plages martensitiques, on observe un véritable front de désaluminisation ( Mi 40 ), reflétant une corrosion homogène, si l'on peut dire.

Pour la structure : phase  $\alpha$  - eutectoïde  $\alpha - \chi$  - phase métastable  $\beta_1$  , l'attaque préférentielle de la phase métastable est très caractéristique, l'eutectoïde  $\alpha - \chi$  n'étant par ailleurs absolument pas touché par la corrosion ( Mi 41 - 42 ) .



Refroidissement  
air

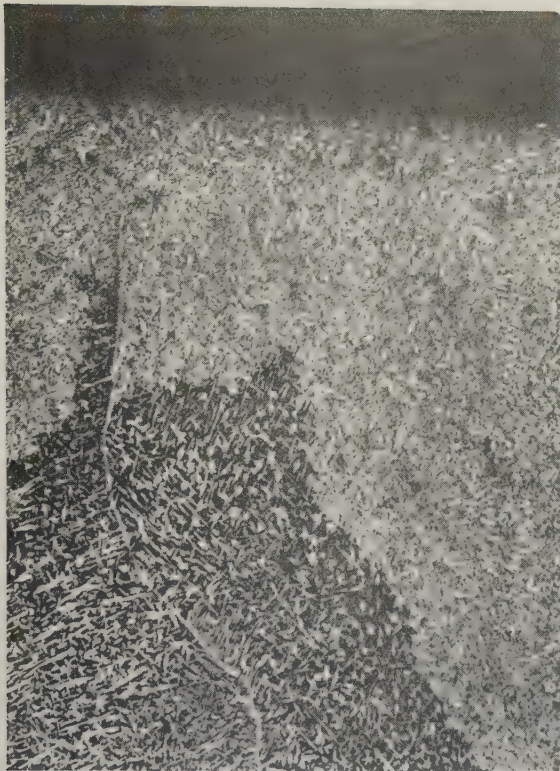
Refroidissement  
air + revenu 400 °C

Refroidissement  
300 ° C/h

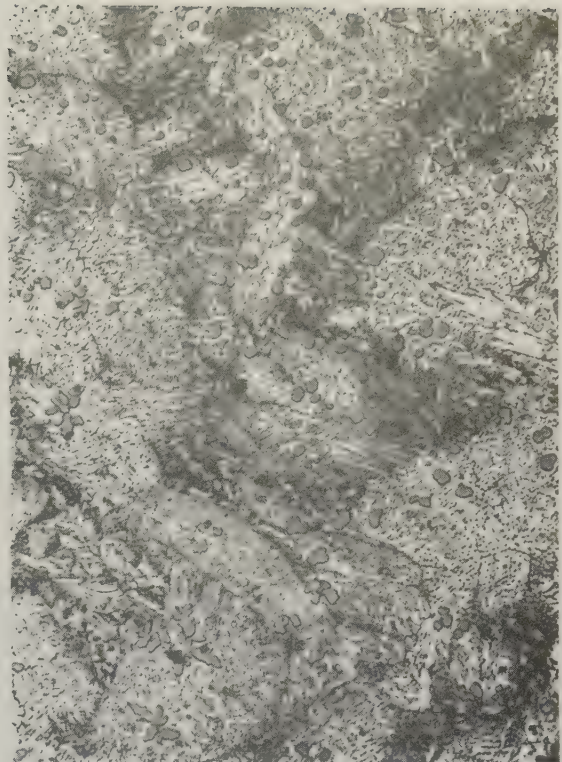
Figure 47 - Alliage C - Al : 10,65 % - Fe: 5,30 % - Ni: 5,10 % - Mn: 0,91 % - réaction au nitrate d'argent

A la place des anciennes plages de phase métastable, on observe une zone rougeâtre cuivreuse. La désaluminisation par ces plages de phase métastable arrive à gagner le coeur des éprouvettes, la corrosion semblant passer rapidement d'une plage désaluminisée à une plage saine.

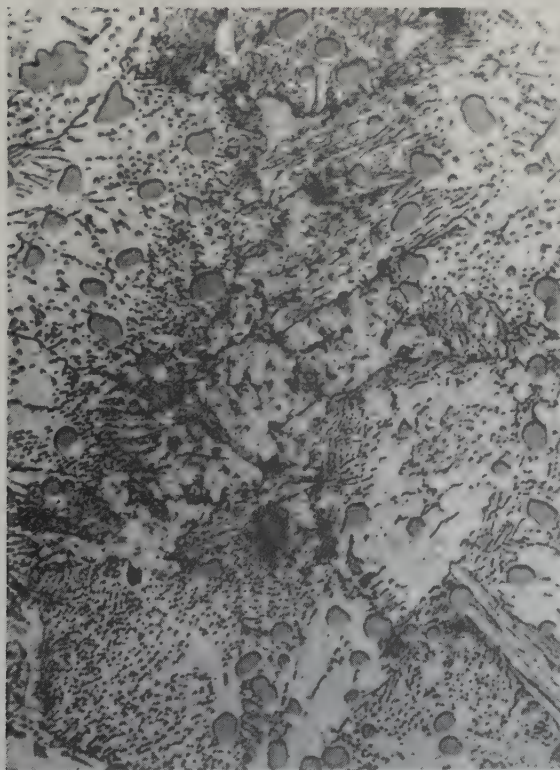
Pour l'éprouvette ayant été traitée, refroidie air C revenu 400 ° C pendant deux heures, la surface est exempte de toute trace de désaluminisation ou autre réaction corrosive ( Mi 43 ).



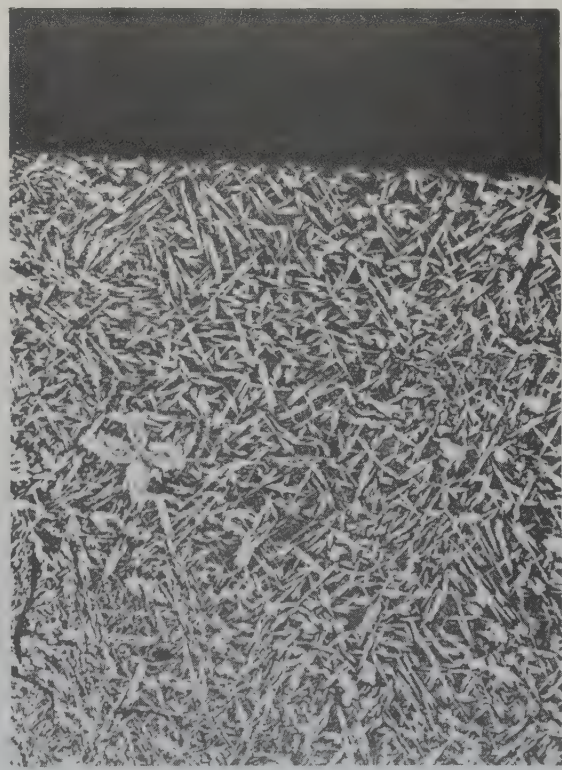
Mi 40 - X 100  
Refroidissement air - désaluminisation généralisée



Mi 41 - X 400  
Refroidissement 300° C/h - désaluminisation des  
zones de phase métastable, cheminement intergranulaire



Mi 42 - X 1000  
Refroidissement 300° C/h - zones désaluminisées (détail)



Mi 43 - X 400  
Refroidissement air + revenu 400° C - pas de corrosion

Des résultats analogues ont été obtenus sur les autres alliages complexes en ce qui concerne la vulnérabilité des structures. Toutefois, une différence importante existe entre ces différents alliages : c'est l'étendue des zones désaluminisées.

En effet, si les alliages A B et C sont sujet à une désaluminisation, cette dernière est très superficielle, et, en particulier, dans le cas des structures présentant l'eutectoïde  $\alpha - \chi$  et la phase métastable. On n'observe plus, comme dans l'exemple de l'alliage C, l'accroissement des zones désaluminisées par l'intermédiaire des zones de phase métastable.

### 5,13 - Conclusions -

A la suite de ces résultats, nous pouvons dire que pour ces alliages, ternaires et complexes, l'eutectoïde, lorsqu'il se présente, ne paraît pas être la cause majeure du phénomène de désaluminisation.

Au contraire, et surtout dans les alliages complexes, à la lueur de ces essais, il ressort que les phases martensitiques sont les plus sujettes à l'attaque corrosive, et, qu'en particulier, lorsque l'eutectoïde et une phase métastable ( $\beta_1$ ) existent conjointement, dans tous les cas, c'est la phase métastable qui est détruite et qui favorise la progression de la désaluminisation. Cette dernière observation est logique de surcroît puisque la phase  $\beta_1$  s'enrichissant en aluminium devient de plus en plus anodique.

Par ailleurs, la teneur en aluminium paraît avoir une importance considérable dans l'évolution de la désaluminisation. En effet, pour des alliages de compositions en fer et en nickel de 4 à 5 % , il semble que les alliages restant dans des teneurs inférieures ou égales à 10 % en aluminium ne soient pas susceptibles de subir la corrosion en profondeur, et que, dans les cas les plus défavorables de structures altérables, la désaluminisation reste superficielle.

Remarquons enfin que cet essai de corrosion accélérée est un essai très sévère.

### 5,2 - Influence des vitesses de refroidissement sur le durcissement après revenu ultérieur -

Nous avons mis en évidence dans une étude antérieure ( 49 ) l'aptitude des cupro-aluminiums à durcir au revenu après trempe.

Il était intéressant dans cette étude de transformation en refroidissement continu, de vérifier, outre l'influence de l'état trempé, l'influence des diverses vitesses de refroidissement, en particulier, les vitesses qui donnent naissance aux structures intermédiaires : phase  $\alpha$  - pro-eutectoïde, eutectoïde, phase métastable, , sur le durcissement après revenu.

Lors de l'étude citée ci-dessus ( 49 ), nous avons montré que le durcissement optimal après trempe, parmi une gamme de température de revenu s'étendant de 100 à 500 °C, était réalisé après revenu à 400 °C.

Dans nos essais, nous avons repris cette température de 400 °C.

Tous les alliages du tableau 3 ont été traités comme suit :

chauffage 1000° C,

suivi de :

trempe à l'eau,

trempe à l'huile,

refroidissement à l'air,

refroidissement à 300° C/h,

refroidissement à 150° C/h.

Les échantillons étaient de petits carrés de 4 à 5 mm de côté. Trois échantillons par nuance et par traitement ont été utilisés dans le but de réduire la dispersion des résultats de durté.

Après les traitements de trempe ou de refroidissement contrôlé, la durté était mesurée pour chaque échantillon. En suite, un revenu à 400° C pendant deux heures a été effectué, à la suite duquel les mesures de durté ont été renouvelées. Dans tous les cas, la charge utilisée en mesure de durté était de 20 daN.

## 5,21 - Résultats -

Le tableau 8 donne les résultats des mesures de durté avant et après revenu, ainsi que la différence correspondant, soit au durcissement, soit à un adoucissement.

De ces résultats, il ressort en premier lieu que le durcissement, lorsqu'il existe, diminue avec la vitesse de refroidissement, mais qu'un durcissement peut tout de même exister aux vitesses faibles de refroidissement de 300° C/h.

**Pour les alliages A B C D à 8,80 - 9,85 - 10,65 - 11,50 % Al ;**

le durcissement après trempe à l'eau augmente avec la teneur en aluminium et il peut être tout aussi important après une trempe à l'huile.

Le durcissement après le refroidissement à l'air s'explique par la présence encore relativement importante de phase martensitique, en particulier pour l'alliage D ( voir diagramme TTT).

Pour le refroidissement de 300° C/h, le durcissement de l'alliage D correspond certainement à la présence cette fois de phase métastable ( $\beta_1$ ).

Pour ces quatre alliages, le revenu, après un refroidissement contrôlé à 150° C/h, entraîne un adoucissement.

L'alliage 53 H de composition voisine, réagit de la même manière que les quatre alliages précédents.

Tableau 8 -

| Repères                          |                 | A   | B   | C   | D   | 1   | 2   | 3   | N1  | N2  | N3  | 4   | 6   | 4M  | 6 M | 53 H |
|----------------------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Traitements                      |                 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Traitement<br>eau                | Après<br>revenu | 231 | 377 | 402 | 400 | 114 | 142 | 177 | 144 | 134 | 174 | 148 | 235 | 133 | 216 | 311  |
|                                  | Avant<br>revenu | 210 | 322 | 305 | 304 | 109 | 141 | 179 | 132 | 121 | 157 | 141 | 204 | 128 | 206 | 251  |
|                                  | Δ H V           | 21  | 55  | 97  | 96  | 5   | 1   | - 2 | 8   | 13  | 17  | 7   | 31  | 5   | 10  | 60   |
| Traitement<br>huile              | Après<br>revenu | 210 | 359 | 370 | 419 | 112 | 135 | 145 | 142 | 138 | 160 | 150 | 212 | 132 | 271 | 248  |
|                                  | Avant<br>revenu | 190 | 303 | 340 | 310 | 113 | 131 | 149 | 128 | 125 | 144 | 140 | 201 | 123 | 232 | 235  |
|                                  | Δ HV            | 20  | 56  | 30  | 109 | - 1 | 4   | - 4 | 14  | 13  | 16  | 10  | 11  | 9   | 39  | 13   |
| Refruid <sup>†</sup><br>air      | Après<br>revenu | 174 | 259 | 320 | 386 | 101 | 134 | 134 | 135 | 119 | 138 | 133 | 191 | 109 | 159 | 192  |
|                                  | Avant<br>revenu | 169 | 233 | 304 | 350 | 96  | 123 | 128 | 119 | 110 | 133 | 121 | 180 | 104 | 140 | 188  |
|                                  | Δ HV            | 5   | 26  | 16  | 36  | 5   | 11  | 6   | 16  | 9   | 5   | 12  | 11  | 5   | 19  | 4    |
| Refruid <sup>†</sup><br>30,0°C/h | Après<br>revenu | 147 | 158 | 199 | 221 | 95  | 113 | 117 | 96  | 92  | 103 | 118 | 141 | 81  | 107 | 148  |
|                                  | Avant<br>revenu | 147 | 161 | 192 | 215 | 92  | 113 | 113 | 90  | 85  | 94  | 108 | 130 | 74  | 102 | 148  |
|                                  | Δ HV            | 0   | - 3 | 7   | 6   | 3   | 0   | 4   | 6   | 7   | 9   | 10  | 11  | 7   | 5   | 0    |
| Refruid <sup>†</sup><br>150°C/h  | Après<br>revenu | 132 | 143 | 180 | 205 | 90  | 106 | 108 | 86  | 82  | 94  | 118 | 133 | 68  | 104 | 140  |
|                                  | Avant<br>revenu | 140 | 150 | 182 | 209 | 91  | 107 | 111 | 88  | 79  | 90  | 101 | 131 | 70  | 105 | 141  |
|                                  | Δ HV            | - 8 | - 7 | - 2 | - 4 | - 1 | - 1 | - 3 | - 2 | 3   | 4   | 17  | 2   | - 2 | - 1 | - 1  |

**Alliages I - 2 - 3 à 1,76 - 2,88 et 4,12 % de fer -**

Compte tenu de leur teneur en aluminium ( de 8,25 à 8,85 % ), il est logique que ces alliages ne durcissent pratiquement pas au revenu. Nous avons vérifié en effet ( 49 ) l'importance de la teneur en aluminium dans le durcissement après revenu des cupro-aluminiums.

**Alliages N 1 - N 2 - N 3 à 1,37 - 2,30 et 4,28 % de nickel -**

Au contraire des alliages ternaires au fer, il est curieux d'obtenir un durcissement avec ces alliages dont la teneur en aluminium varie de 8,30 à 8,60 % .

Ce durcissement est peut être en relation avec l'évolution au revenu de la phase Ni Al. En effet, cette phase est susceptible de subir une transformation ordre-désordre, phénomène qui s'accompagne entre autres, de variations de caractéristiques mécaniques.

Par ailleurs, comme le fait remarquer Barret ( 50 ), le volume moyen par atome des phases intermédiaires comme Ni - Al est presque toujours inférieur à la valeur caractéristique des métaux purs, la contraction pouvant atteindre 15 % et étant vraisemblablement liée au comportement des atomes d'aluminium. Ces contractions entraîneraient des défauts dans le réseau pouvant ainsi conduire à des variations de dureté des alliages.

**Alliages 4 M et 6 M à 2,75 et 4,43 % de manganèse -**

Ces alliages acquièrent un léger durcissement au revenu, même aux faibles vitesses de refroidissement. On peut tenir compte dans ces résultats, d'une part du retard qu'apporte le manganèse à la transformation eutectoïde, d'autre part, de l'influence bêtagène du manganèse qui contribue à augmenter la quantité de phase martensitique dans l'alliage.

**Alliages 4 et 6 respectivement 4 : 1,33 et 1,04 de fer et de nickel  
6 : 4,35 et 3,05 de fer et de nickel**

Ces alliages contiennent 10 et 9,5 % d'aluminium, mais par rapport aux alliages A - B - C - D, ils sont moins aptes au durcissement. Ceci tient aux quantités d'éléments d'addition dans les alliages, qui sont inférieures aux quantités des alliages A - B - C - D. Toutefois, ces alliages 4 et 6 conservent un durcissement notable, jusqu'aux faibles vitesses de refroidissement.

**5,22 - Conclusion -**

A partir de ces essais, nous pouvons remarquer que même des traitements initiaux de refroidissements lents peuvent entraîner ultérieurement au revenu un léger durcissement.

D'une manière générale :

1°) pour qu'il y ait durcissement au revenu, il faut une quantité minimale de phase martensitique ou de phase métastable, et que le durcissement soit d'autant plus important que ces phases sont plus abondantes.

2°) que dans les alliages ternaires, même avec une faible teneur en aluminium, le nickel peut favoriser le durcissement.

3°) pour une teneur équivalente en aluminium, le durcissement augmente avec la teneur des éléments d'addition.





## B I B L I O G R A P H I E

---

- ( 1 ) J. JELLISON et P. KLIER  
The cooling transformations in the beta eutectoid alloys of the Cu-Al systems  
Transactions of the Metallurgical Society of AIME - Sept. 65 - vol. 233 p. 1694
  
- ( 2 ) J.R. MOON et R.D. GARDWOOD  
Transformation during continuous cooling of the  $\beta$  phase in copper aluminium alloys  
Journal of the Institute of Metals - 1968 - Vol. 96 p. 17
  
- ( 3 ) H.C.H. CARPENTER et C.A. EDWARDS  
Proc. Inst. Rech. Engrs - 1907 - 57
  
- ( 4 ) E.S. DAVENPORT et E.C. BAIN  
Trans. AIME - 1930 - 90 117
  
- ( 5 ) C.S. SMITH et W.E. LINDLIEF  
Trans AIME - 1933 - 104, 69 - 115
  
- ( 6 ) G. WASSERMANN  
Ztsch - Metallkunde - 1934 - 26, 259 - 9
  
- ( 7 ) V. GRIDNEW et G. KURDJUMOW  
Metallwirtschaft - 1936 - 15( 10 ) - 229 - 231 - 256 - 9
  
- ( 8 ) V. GAWRANEK , E. KAMINSKY et G. KURDJUMOW  
Metallwirtschaft 1936 - 15( 16 ) - 370 - 1
  
- ( 9 ) V. GRIDNEW et G. KURDJUMOW  
Zhur Technich Fiziki - 1936 - 6 ( 5 ) , 775 - 80
  
- ( 10 ) V. GRIDNEW et G. KURDJUMOW  
Metallwirtschaft - 1936 - 15 ( 19 ) 437
  
- ( 11 ) G. KURDJUMOW  
Izvestia Akademicheskikh Nauk U - SS - R - 1936 - ( Chim ) 2 - 271 - 84
  
- ( 12 ) V. GRIDNEW et G. KURDJUMOW  
Zhur technich Fiziki ( 1937 ) 7 - 22 - 2090 - 2102
  
- ( 13 ) V. GRIDNEW  
Metallurg ( 1938 ) 4 - 62 - 7
  
- ( 14 ) G. KURDJUMOW - V. MIREZKI et T. STELLETZKAYER  
Zhur Technich Fiziki ( 1938 ) - 8 ( 22/23 ) 1959 - 1972

- ( 15) G. KURDJUMOW - V. MIREZKI  
Zhur Technich Fiziki ( 1938) - 8 - 20, 1777 - 80
- ( 16) G. KURDJUMOW - V. MIREZKI  
Zhur technich Fiziki ( 1940) - 10, 1685 - 90
- ( 17) ICHIJ I OBINATA et MIKIO HOYASHI  
Jour. Iron - St Inst. Japon ( 1937) - 29 ( 11) - 1092 - 1099
- ( 18) A.B. GRENINGER et V.G. NOORADIAN  
Trans. AIME ( 1938) 128, 337 - 355
- ( 19) A.B. GRENINGER  
Trans. AIME ( 1939) 133 - 204 - 227
- ( 20) A.R. TROIANO  
Metal Progress ( 1946) - 50, 2, 305
- ( 21) D. ARNAUD  
Etude des cupro-aluminiums. Influence de la vitesse de refroidissement sur la structure et le comportement à la corrosion d'un alliage binaire  
Fonderie - 281 - août 1969 - 355
- ( 22) P.I. MACKEN et A.A. SMITH  
The aluminium bronzes  
Publication du C.D.A. Copper Development Association - Editions 1966  
55 - South Andley Street - London W 1
- ( 23) Madame GAILLARD  
Influence des éléments d'additions sur la structure des cupro-aluminiums, rôle des différentes phases dans la corrosion par désaluminisation.  
Mémorial de l'Artillerie Française - Sciences et Techniques de l'Armement - 1er fascicule 1969
- ( 24) ALEXANDER W.O. et HANSON D.  
Copper - Rich Nickel Aluminium Copper Alloys II  
J. Inst. Met. 1938 - 63, 163 - 83
- ( 25) M. COOK - W.P. FENTIMAN et E. DAVIS  
Observation on the structure and properties of wrought  
Copper - aluminium - nickel - Iron Alloys  
J. Inst. Met. 1951 - 52 - 80, 419 - 29
- ( 26) P.R. SWANN et H. WARLIMONT  
Copper Aluminium Martensites  
Acta Metallurgica Vol. 11 - juin 1963 - p. 511 - 527

- ( 27 ) N. NAKANISHI  
Trans. Jap. Inst. of Metals  
Vol. 2 - N° 2 - 1961 - p. 79 à 86
- ( 28 ) S. SUGINO - N. NAKANISHI - H. MITANI  
Journ. of the Japan Inst. of Metals - N° 8 - 1965 - p. 751 - 756
- ( 29 ) D.J. MACK  
The isothermal transformation of a eutectoid aluminium bronze  
Trans. AIME Inst. Min. Met. Eng. 1948 - 175, 240 - 261
- ( 30 ) R. HAYNES  
Isothermal transformations of a eutectoid aluminium bronze  
J. Inst. Metals - 1954 - 55 - 83, 105
- ( 31 ) R. HAYNES  
Isothermal transformations of hypo-eutectoid aluminium bronze  
J. Inst. Metals - 1953 - 54 - 82, 493 - 496
- ( 32 ) E.P. KLIER et S.M. GRYMKO  
The transformation in  $\beta$  Cu - Al - alloys  
AIME - trans 1949 - vol. 185 - p. 611 - 619
- ( 33 ) G.V.T. RANZETTA et D.R.F. WEST  
Kinetics of the  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$  transformations in certain binary and ternary alloys aluminium bronzes  
Journ. of the Inst. of Metals - 1963 - 64 - Vol. 92 p. 12 à 17
- ( 34 ) T.V. PHILIP et D.J. MACK  
Effect of ternary element on the eutectoid transformation in aluminium bronze  
Transactions of the Metallurgical Society of AIME  
1962 - Vol. 224 - p. 36 - 42
- ( 35 ) R.G. COPE  
The tempering of martensite in copper aluminium alloys  
Journal of the Institute of Metals - 1958 - 59 - vol. 87 p. 330 - 336
- ( 36 ) H.C.H. CARPENTER et J.M. ROBERTSON  
Metals - Vol. 2 - p. 1282 - 1285 - 1939 - Oxford University Press
- ( 37 ) D. LLOYD THOMAS  
Metastable systems involving  $\beta$  and  $\beta_1$  phases in copper aluminium alloys  
Journal of the Institute of Metals - 1966 - vol. 94 p. 250 - 254
- ( 38 ) C. ZENER  
Kinetics of the Decomposition of Austenite  
Trans. AIME - Met. Eng. - 1946 - 167, 550

- ( 39 ) J.C. FISHER  
Symposium on thermodynamics and Physical Metallurgy 19 50 - p. 20 1
- ( 40 ) M. SUGIYAMA et K. KOBAYASHI  
Effects of Nickel, Iron and Manganese Addition on  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  ,  
transformation of Copper aluminium alloys
- ( 41 ) R.D. GARDWOOD  
Bainitic transformations in copper zinc and copper aluminiums alloys
- ( 42 ) F. LE MAITRE  
Contribution à l'étude des transformations de phases dans les cupro-aluminiums , thèse de  
Docteur-Ingénieur Faculté des Sciences de l'Université de Nantes - et cuivres - laitons - alliages févr.68  
p. 8 à 22
- ( 43 ) Madame GAILLARD et A.R. WEILL  
Mem. Scient. Rev. Met. 19 6 5 N° 78 p. 59 1
- ( 44 ) Madame GAILLARD et A.R. WEILL  
Mem. Scient. Rev. Met. 19 6 4 - N° 6 - p. 437 - 441
- ( 45 ) D. ARNAUD , R. PATON - S. WIGG et C. MASCRE  
Fonderie 226 déc. 19 6 4 p. 40 3 à 430
- ( 46 ) F. LE MAITRE - C. BOUCHY et A. MOREAU  
Mém. Scient. Rev. Mét. 19 6 6 N° 4 p. 381 - 388
- ( 47 ) P. WEILL - COULY  
Cuivre - laitons - alliages - janv . févr. 19 6 2 - N° 6 5 p. 21 à 39
- ( 48 ) W.P. PEARSON  
A handbvok of lattice spacing and structures of Metals and alloys  
Pergamon Press- Paris - 19 58
- ( 49 ) F. LE MAITRE  
Contribution à l'étude du durcissement dans les alliages cuivre-aluminium industriels  
Mém. Scient. Rev. Métall.
- ( 50 ) BARRET C.S.  
Structure des métaux  
Edition Dunod - 19 6 5
- ( 51 ) W.A. JOHNSON et R.F. MEHL  
Trans. Am. Inst. Min.  
Metal. Eng. 19 39 - 135 - 416
- ( 52 ) J.B. AUSTIN et R.L. RICKETT  
Trans. AIME - 19 39 - 135, 39 6
- ( 53 ) R. HAYNES  
Discussion du mémoire publié dans Trans. AIME 19 53 - 54 - 82, 49 3 ,.





